This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Informazioni su questo libro

Si tratta della copia digitale di un libro che per generazioni è stato conservata negli scaffali di una biblioteca prima di essere digitalizzato da Google nell'ambito del progetto volto a rendere disponibili online i libri di tutto il mondo.

Ha sopravvissuto abbastanza per non essere più protetto dai diritti di copyright e diventare di pubblico dominio. Un libro di pubblico dominio è un libro che non è mai stato protetto dal copyright o i cui termini legali di copyright sono scaduti. La classificazione di un libro come di pubblico dominio può variare da paese a paese. I libri di pubblico dominio sono l'anello di congiunzione con il passato, rappresentano un patrimonio storico, culturale e di conoscenza spesso difficile da scoprire.

Commenti, note e altre annotazioni a margine presenti nel volume originale compariranno in questo file, come testimonianza del lungo viaggio percorso dal libro, dall'editore originale alla biblioteca, per giungere fino a te.

Linee guide per l'utilizzo

Google è orgoglioso di essere il partner delle biblioteche per digitalizzare i materiali di pubblico dominio e renderli universalmente disponibili. I libri di pubblico dominio appartengono al pubblico e noi ne siamo solamente i custodi. Tuttavia questo lavoro è oneroso, pertanto, per poter continuare ad offrire questo servizio abbiamo preso alcune iniziative per impedire l'utilizzo illecito da parte di soggetti commerciali, compresa l'imposizione di restrizioni sull'invio di query automatizzate.

Inoltre ti chiediamo di:

+ *Non fare un uso commerciale di questi file* Abbiamo concepito Google Ricerca Libri per l'uso da parte dei singoli utenti privati e ti chiediamo di utilizzare questi file per uso personale e non a fini commerciali.

+ *Non inviare query automatizzate* Non inviare a Google query automatizzate di alcun tipo. Se stai effettuando delle ricerche nel campo della traduzione automatica, del riconoscimento ottico dei caratteri (OCR) o in altri campi dove necessiti di utilizzare grandi quantità di testo, ti invitiamo a contattarci. Incoraggiamo l'uso dei materiali di pubblico dominio per questi scopi e potremmo esserti di aiuto.

+ *Conserva la filigrana* La "filigrana" (watermark) di Google che compare in ciascun file è essenziale per informare gli utenti su questo progetto e aiutarli a trovare materiali aggiuntivi tramite Google Ricerca Libri. Non rimuoverla.

+ *Fanne un uso legale* Indipendentemente dall'utilizzo che ne farai, ricordati che è tua responsabilità accertati di farne un uso legale. Non dare per scontato che, poiché un libro è di pubblico dominio per gli utenti degli Stati Uniti, sia di pubblico dominio anche per gli utenti di altri paesi. I criteri che stabiliscono se un libro è protetto da copyright variano da Paese a Paese e non possiamo offrire indicazioni se un determinato uso del libro è consentito. Non dare per scontato che poiché un libro compare in Google Ricerca Libri ciò significhi che può essere utilizzato in qualsiasi modo e in qualsiasi Paese del mondo. Le sanzioni per le violazioni del copyright possono essere molto severe.

Informazioni su Google Ricerca Libri

La missione di Google è organizzare le informazioni a livello mondiale e renderle universalmente accessibili e fruibili. Google Ricerca Libri aiuta i lettori a scoprire i libri di tutto il mondo e consente ad autori ed editori di raggiungere un pubblico più ampio. Puoi effettuare una ricerca sul Web nell'intero testo di questo libro da `http://books.google.com`

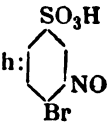
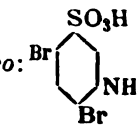
Stanford University Libraries
3 6105 004 146 341

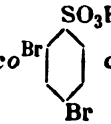
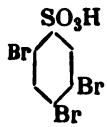
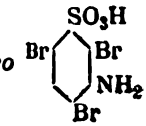
ROMA 307 CORSO UMB. I.

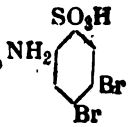
bibasici, mentre l'acido cromico e il bicromato potassico mescolato con acido solforico dà principalmente acidi monobasici frammisti a piccole quantità di acidi bibasici. Gli acidi bibasici sono in tutti i casi gli stessi.

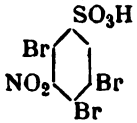
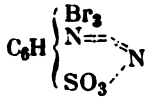
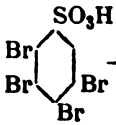
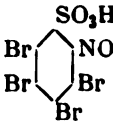
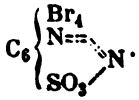
Comunicazioni dal laboratorio chimico di Greifswald:

L. Spiegelberg—*Sugli acidi nitro-, amido-, e bromosolfobenzolici*, p. 257.

L'autore sciogliendo la bromobenzina in acido solforico ottiene l'acido parabromobenzolsolforico, il quale per nitrazione dà l'acido *nitroparabromosolfobenzolico*, la cui struttura è secondo Goslich:  . Prepara l'acido *amidobromosolfobenzolico* corrispondente, che è in aghi contenenti 1 mol. d'acqua e decomponibili col calore e ne esamina il sale potassico che contiene una mol: d'acqua ed è in tavole rossastre, il sale di bario che ha la formola $(C_6H_3NH_2Br.SO_3)_2Ba+H_2O$, il sale di calcio che contiene $2H_2O$, il sale di piombo che è anidro e il sale d'argento che contiene 1 ½ H_2O. Dall'amidoacido, per sostituzione di Br all'NH_2, ebbe l'ac. *dibromosolfobenzolico* $C_6H_3\overset{1}{S}O_3H.\overset{3}{B}r.\overset{4}{B}r+3H_2O$ che forma i sali di piombo e di bario con $2H_2O$. Dal sale potassico secco di quest'ultimo acido prepara il cloruro $C_6H_3.Br_2.SO_2Cl$ fus. a 34° e l'amide corrispondente fus. a 175°. Dall'ac. amidobromosolfobenzolico per l'azione del bromo lo Spiegelberg prepara poi l'ac. *amidodibromosolfobenzolico*:  , il cui sale potassico contiene H_2O, mentre il sale di piombo è anidro e quello di bario contiene $6H_2O$.

L'A. prepara inoltre: 1°) l'acido *dibromosolfobenzolico*  che è in aghi igroscopici e che forma un sale di bario contenente H_2O, un cloruro fusib. a 79° ed un'amide fus. a 190°; 2°) l'ac. *tribromosolfobenzolico*  $+ 3H_2O$, che quando è anidro fonde a 140°, che scaldato con acqua dà tribromobenzina f. 44°, che forma un sale potassico con H_2O, un sale di bario con $3H_2O$, un cloruro fusibile ad 85,5° ed un'amide fus. a 223°; 3°) l'ac. *amidotribromosolfobenzolico*  $+ H_2O$ di

cui i sali ammonico e potassico contengono H_2O, i sali piombico e baritico contengono $9H_2O$; 4°. l'acido *ammidodibromosolfobenzolico* 

(anidro) e i sali ammonico (con H_2O), potassico (con $2H_2O$), baritico (con H_2O), calcico (con 3 e $4H_2O$,) piombico (con H_2O), argentico (anidro); 5°. l'ac. *nitrotribromosolfobenzolico*  $+ 3H_2O$ che quando è anidro fonde a 140-141° che forma un sale ammonico ed un sale potassico anidri, un sale baritico con $3H_2O$, un sale calcico con 4,5 acqua, un sale di piombo con $6H_2O$, un sale d' argento con H_2O, un cloruro fusibile 143° ed un' ammide fusibile a 260°, con imbrunimento; 6°) l'ac. *ammidotribromosolfobenzolico* , con 1 e 1,5 H_2O che forma un sale ammonico anidro, un sale potassico con H_2O, un sale baritico anidro, un sale calcico con 3,5 H_2O, un sale di piombo con $2H_2O$, un sale d' argento con $1/2\ H_2O$ ed il diazocomposto  ; 7° l'ac. *tetrabromosolfobenzolico*  $+ 2H_2O$ che fonde a 168-169° e che forma un sale ammonico anidro, un sale potassico con H_2O, un sale baritico con H_2O, un sale calcico con $3H_2O$, un sale di piombo con $3H_2O$, un sale argentico con $1/2\ H_2O$, un cloruro fusibile a 119-120°, un'ammide che imbrunisce rammollendosi a 240°. 8°) l'acido *nitrotetrabromosolfobenzolico*  H_2O, che fonde a 171-173° il quale forma un sale ammonico anidro, un sale potassico con H_2O, un sale baritico con 4 e con $9H_2O$, un sale calcico con H_2O, un sale piombico con $2H_2O$, un cloruro fus. a 172-173°, un' ammide che imbrunisce rammollendosi verso 260°; 9°) l'ac. *ammidotetrabromosolfobenzolico* corrispondente al precedente nitroacido contenente $2H_2O$, che comincia a decomporsi a 130° e che dà un sale potassico con H_2O, un sale baritico con H_2O, un sale calcico con $2H_2O$, un diazocomposto della formola: 

Heinzelmann e Spiegelberg — *Sull'acido pentabromosolfobenzolico*, p. 306.

ROMA 307 CORSO UMB. I.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO X, VOL. X — 1880

LIBRARY
LELAND STANFORD JUNIOR
UNIVERSITY

PALERMO
Tipografia di Michele Amenta
Palazzo Colonna Via V. Em., 447.

1880

142149

INDICE DEGLI AUTORI

A

ABEL F. A. E NOBLE. Vedi *Noble ed Abel.*

— ED E. GRIMAUX. Vedi *Grimaux ed Adam.*

ADAM P. ED E. GRIMAUX. Vedi *Grimaux ed Adam.*

ADOR E., FRIEDEL E CRAFTS. Vedi *Friedel, Crafts ed Ador.*

— ED J. M. CRAFTS. Azione dell' anidride ftalica sulla naftalina in presenza di cloruro d'alluminio, 188.

— ED A. RILLIET. Cloruro di metile con benzina su cloruro d'alluminio, 171.

— — Cloruro di metile con toluene e cloruro d'alluminio, 200.

ALBERT H. ED L. SIEGFRIELD. Determinazione dei perfosfati, 193.

ALLARY E., Modificazione del metodo jodometrico fondato sui liquori titolati inalterabili, 418.

AMATO D. ED A. CAPPARELLI. Ricerche sul Tasso Baccato, 349.

AMORY AUSTIN, Diamilbenzina, 416.

ANDREASCH R., Decomposizione del formiato d'ammonio, 408.

ANSCHUETZ R. ED L. Q. KINNICUTT. Acido fenilglicerinico e sticerinico, 395.

— E G. SCHULTZ. Fenantrenchinone, 295.

ARMSTRONG H. E. W. TILDEN. Azione dell'acido solforico sugli idrocarburi $C_{10}H_{16}$, 294.

ARONHEIM B., Sui cosiddetti acetato di cloro ed acetato di jodio di Schutzenberger, 57.

— Azione dell' acido nitroso sull' etere resorcinico, 51.

— Azione dell'acido nitroso sul cloruro di stannofenile, 392.

ATTWOOD G., Saggio quantitativo dei minerali e dei composti di mercurio, 167.

— Pipite d'oro dell'America del Sud, 291.

B

BAEYER A., Azione del pentacloruro di fosforo sull' isatina e sulle sostanze affini, 174.

— Difenilnaftalide e fenolftaleina, 410.

BAKER H., Certi casi di isomeria, 294.

— ED R. SUGIURA. Vedi *Sugiura e Baker.*

BALBIANO L., Derivati dell'acido β-clorobutirrico, 137.

— ED A. TESTA. Acido dibutillattico ed un polimero dell'acido metacrilico, 373.

BALLO M., Azione dei disidratanti sull'acido canforico ed i suoi derivati, 171.

— Idem sull'acido canferico, 302.

BALSHON M., Azione dell'etilene sulla benzina in presenza di cloruro d'alluminio, 202.

— Sintesi dell'etilbenzina, 421.

— E C. FRIEDEL. Vedi *Friedel e Balshon.*

BANCEL C. E C. HUSSON. Fosforescenza della carne di gambero, 178.
BARDY CH. ED L. BORDET. Etere metilformico ed alcool metilico puro, 178.
— — Dosamento di alcool metilico nei metileni commerciali, 178, 415.
BARTH L. ED J. SCHREDER. Azione della soda fusa sul fenol e sintesi della floroglucina, 173.
— — Ossidazione della resorcina in floroglucina, 392.
BASSO G , Fenomeni che accompagnano l'elettrolisi dei composti metallici, 42.
BAUDRIMONT E., Azione del permanganato di potassio sul cianuro, 445.
BAUMANN E., Resoconto di chimica fisiologica, 403.
— ED L. BRIEGER. Paracresol, 405.
— E C. PREUSSE. Acido bromofenilmercapturico, 406.
— ED F. TIEMANN. Costituzione dell'indaco, 423.
BAUR A., Solfourea della dimetilparafenilendiamina, 394.
BEAUMONT I. GROJEAN. Determinazione di acido tartrico, 290.
BÉCHAMP A., Influenza dell' ossigeno sulla fermentazione alcoolica del lievito di birra, 181.
— Lievito, 183.
— Fatti per servire alla storia del lievito di birra e della fermentazione alcoolica. Azione fisica e fisiologica di certe sostanze sul lievito normale, 184.
BÉCHAMP J. Natura delle albumine dell'idrocele, 182.
— L'alcool nell'organismo, 411.
BECHI E., Composizione delle rocce della miniera di Montecatini, 37.
— Sul boro e vanadio, 40.
— Sulla Prenite e sulla Laumonite della miniera di Montecatini, 41.
— Nuovo modo di formazione degli acetoni, 175.
BECHI G. (VON)., Composti succinilici della toluidina, 51, 171.
BECKER G. F., Riduzione delle pesate nel vuoto nell'analisi chimica, 49.
BEILSTEIN F. ED L. JAWEIN. Determinazione dello zinco, 174.
BEILSTEIN F. ED L. JAWEIN. Trattamento degli elementi Bunsen, 174.
— — Dosamento del cadmio, 404.
— ED A. KURBATOW. Sulle cloro- e clorontroaniline, 296.
— Comportamento di taluni nitrocorpi verso l'idrogeno solforato, 298.
BEMONT M., Dosamento dell'azoto negli ingrassi, 200.
BENEDIKT R., Bromossilderivati della benzina, 305.
— Tribromofenolbromo e tribromoresorcinabromo, 410.
— E P. WESELSKY. Vedi *Weselsky e Benedikt.*
BENNET W. S. ED H. B. HILL. Acido dicloracrilico dall'acido mucoclorico, 401.
BERNHEIMER. Composti ferrocianidrici organici, 173.
BERNTHSEN A., Conoscenze delle amidine e tiamidi di acidi organici monobasici, 302.
— ED H. KLINGER. Composti sulfinici delle solfourea, 397.
BERT P., Protossido d'azoto come anastetico, 205.
BERTHELOT M., Risposta a Pasteur, 176.
— Ozono ed effluvio elettrico, 176.
— Formazione degli eteri d'idracidi nello stato gassoso, 176.
— Osservazioni alla risposta di Pasteur, 176, 178.
— Cambiamenti lenti del vino, 182.
— Calore di formazione del cianogeno, 184.
— Amalgame alcaline e stato nascente, 185, 210.
— Loro costituzione chimica, 188.
— Formazione termica delle combinazioni dell' ossido di carbonio cogli altri elementi, 200.
— Calorici specifici e calore di fusione del gallio, 200.
— Spostamento reciproco degli acidi deboli, 200.
— Potere rotatorio dello stirolene, 200.
— Affinità relativa e spostamenti reciproci dell'ossigeno e degli elementi alogeni, 200.
— Decomposizione degli idracidi per mezzo dei metalli, 201.

BERTHELOT M., Combinazione diretta del cianogeno con l'idrogeno ed i metalli, 203.
— Dati termochimici, 205, 419.
— Osservazione a Wurtz, 206, 209.
— Termochimica, 412.
— Ossidazione galvanica dell'oro, 412.
— Decomposizione dell'acido selenidrico col mercurio, 412.
— Osservazione a Cochin sulla fermentazione alcoolica, 413.
— Sul calore di formazione dell'ammoniaca, 413.
— Saccarosi, 414.
— Calore di soluzione e calore di diluzione nei dissolventi complessi, 414.
— Protocloruro di rame, 414.
— Sull'idruro di rame, 414.
— Risposta a Wurtz sull'idruro di rame, 415.
— Idem sull'idrato di cloralе, 415.
BIEDERMANN R., Resoconto delle privative, 54, 56, 171, 173, 403, 406, 410, 424.
BIELEFELDT M., Derivati dell'isodurol, 304.
BINDER F., Urea della dimetilparafenilendiamina, 395.
— ED R. FITTIG. Vedi *Fittig R. e Binder.*
BISCHOFF O., Determinazione di piombo, 190.
— ED O. WALLACH. Vedi *Wallach e Bischoff.*
BIZIO G., Acqua minerale di Civillina. Raffronti analitici, 43.
— Analisi chimica dell' acqua minerale di Valgrande, 44.
— Il rame nell'organismo (priorità), 149.
BIZZARRI D. E G. CAMPANI. Vedi *Campani e Bizzarri.*
BLEIBTREU H. ED O. WALLACH. Vedi *Wallach e Bleibtreu.*
BLEUNARD A., Costituzione delle Corna di Cervo, 413.
BOETTINGER C., Acido glioxilico, 170, 303.
— Acqua contenuta nel glicolato calcico, 173.
— Acido piruvico, 293.
— Nuova base $C_{19}H_{18}N_2$, 408.
— Solfuro di benzilidene ed aldeide solfobenzoica, 422.
BOHLIG E., Sull'analisi dell'acqua, 192.
BORDET L. E CH. BARDY. Vedi *Bardy e Bordet.*
BOUCHARDAT G., Trasformazione dell' acido tartrico in piruvico e glicolico, 204.
— Identità dell' idrato di isopropane e di cauichina con la terpina, 209.
— Azione degli idracidi sull' isopropene, 415.
BOURGEOIS L., Cromato di barite cristallizzato, 180, 200.
BOURGOIN E., Acido bromocitraconico, 180.
— Curve di solubilità degli acidi salicilico e benzoico, 197, 419.
— Eliminazione del bromo dall' acido bromocitraconico ed un nuovo acido, 209, 419.
BOUTMY H., Studii termici sulla nitroglicerina, 209.
BREDT F. ED R. FITTIG. Acido piroterebico, 310, 314.
BRENKEN A., Ricerche sugli olii da ungere, 196.
BREUER A. E T. ZINKE. Corpi dall' azione dell'acido solforico diluito sull' idro- ed isoidrobenzoina, 303.
BRIEGER L. ED E. BAUMANN. Vedi *Baumann e Brieger.*
BRODIE B. C., Sulla decomposizione dell'unità di peso $\varkappa$ effettuata di V. Meyer, 293.
BRONNER. Assaggio delle leghe d'argento nelle pubbliche lezioni, 190.
BROWN H. T. ED I. HERON. Contribuzione alla storia dell'amido e sue trasformazioni, 293, 303.
BRUEHL J. W., Limiti del metodo delle determinazioni delle densità di vapore nel vuoto, 36.
— Purificazione del mercurio, 56, 397.
— Divalerile, 171.
— La costituzione chimica dei corpi in relazione alla loro densità ed al loro potere di propagare la luce, 313.
BRUNNER H., Acido desossalico e sua decomposizione in acido tartronico, 395.
BUECHNER E. W., Oltremare, 169.
BUISINE A. ED E. DUVILLIER. Vedi *Duvillier e Buisine.*
BUNGENER H. E C. GRAEBE. Vedi *Graebe e Bungener.*
BURNEY W. E T. S. HUMPIDGE. Vedi *Humpidge e Burney.*

C

CAHOURS A., Ioduri degli stannopropili, 183.
— ED E. DEMARÇAY. Stannopropili ed isostannopropili, 185.
— — Stannobutili e stanno amili, 203.
— — Acidi dalla distillazione, in una corrente di vapor acqueo sopra scaldato, degli acidi bruti provenienti dalla saponificazione dei corpi grassi, 207.
— ED A. ETARD. Nuovo derivato della nicotina, 185.
CALM A., Densità di vapore, 403.
— Costituzione dell' acido parabanico, 400.
CAMPANI G. E D. BIZZARRI. Sugli ippurati d'isobutile e di butile normale, 237.
— — Acido tartronico dalla glicerina per ossidazione col permanganato potassico, 489.
CANNIZZARO S., Relazione sull'analisi di quattro acque di Torino, 115.
— E G. CARNELUTTI. Derivati della santonina, 41.
— — Azione del pentacloruro di fosforo sull'acido santonico, 459.
— — Sopra i due isomeri della santonina chiamati metasantonine, 461.
— ED L. VALENTI. Nuovo isomero della santonina, 42.
CANZONERI F., Sull'ossidazione dell'etere metilico del paraxilenol, 516.
— ED E. PATERNÒ. Vedi *Paternò e Canzoneri.*
CAPPARELLI A. E D. AMATO. Vedi *Amato e Capparelli.*
CARLETON-WILLIAMS W., Derivati del diisobutile, 163.
— E T. CARNELLEY. Vedi *Carnelley e Carleton.*
CARNELLEY T., Relazione fra il punto di fusione ed il coefficiente di dilatazione degli elementi, 174
— E W. CARLETON. Punti d'ebollizione di metalli e sali, 292.
CARNELUTTI G., Sopra l'etilnaftalina, 388.
— ED S. CANNIZZARO. Vedi *Cannizzaro e Carnelutti.*
— ED R. NASINI. Alcannina, 383.
CARNELUTTI G. ED R. NASINI. Studi sul potere rotatorio dei derivati della santonina, 518.
— ED L. VALENTE. Intorno alla ricerca del glucoso nelle urine, 473.
CARNOT A., Nuovo solfato di manganese e nuovo solfato di ferro, 187.
— Impiego dell' idrogeno solforato per via secca nelle analisi, 203, 418.
CASALI A., Ricerca dell' acido solforico nei vini e negli aceti, 475.
CAZENEUVE P., Dosamento del glucoso nel sangue, 182, 184.
— Azione ossidante dell'ossido di rame; trasformazione dell' acido acetico in glicolico, 212.
— Influenza del fosforo nelle secrezioni urinarie, 414.
CHEVREUL E., Drappi tinti in nero bleu, 211.
— Osservazione sulla clorofilla, 413.
CHROUSTCHOFF P., Studio termico dell'acido succinico e dei suoi derivati, 411.
CHURCH A. H., Albinismo vegetale, 161.
CLAISEN L., Cianuro di benzoile ed acido fenilgliossilico, 400
— Amidi dell'acido fenilgliossilico, 401.
CLARKE P. W. E MILES BEAMER. Vedi *Miles Beamer e Clarke.*
CLASSEN A, Separazione dell'ossido di ferro e dell'allumina dal manganese, 192.
— Dosamento del cobalto, zinco e nichel, 192.
— Sulla separazione dello zinco dal manganese, 193.
— Metodo semplice di analisi quantitativa, 193.
CLAUSNIZER F., Ossicloruri di solfo, 296.
CLÈRMONT (DE) PH., Azione dei sali ammoniacali sopra alcuni solfuri metallici e dell'applicazione dei fatti osservati all'analisi minerale, 185, 203.
— ED J. F. FROMMEL. Formazione dell'aurina, 182.
— Sui bagni solforosi, 203.
CLÈVE P. I., Clorostannati delle terre rare, 209.
— Scandio, 202, 210.
— Due nuovi elementi nell'erbina, 210.
— Erbina, 412.

COCHIN D., Non esistenza del fermento alcolico solubile, 207.
— Fermentazione alcoolica, 413, 414.
COLSON A., Dosamento di solfuri minerali, 417.
CONRAD M., Preparazione di derivati organici mono e bisostituiti dell'acido malonico, 404.
COPPA C., Decomposizione elettrolitica dell'acido solforico diluito, 42.
COPPET (DE) L. C., Calore che si svolge mischiando solfato anidro di sodio ed acqua, 170.
COPPOLA M., Contribuzione alla storia chimica dello Stereocaulon Vesuvianum, 9.
COQUILLION J., Azione del vapor d'acqua sull'ossido di carbonio in presenza di filo di platino al rosso, 187.
CORENWINDER B., Banano, 179.
COSSA A., Sulla diffusione del cerio, lantano, e didimio, 37, 465.
— Feldspato corindonifero del Biellese, 41.
— Osservazioni sulla cenere dell'Etna caduta a Reggio di Calabria e sopra la lava raccolta a Giarre il 2 giugno 1879, 42.
— Serpentino di Verrayes, 199.
— Sul tungstato di didimio, 467.
— Sopra un granato verde di Val Malenco, 469.
— ED M. ZECCHINI. Sul tungstato neutro di cerio, 225.
COUTY E DE LA CERDA. Nuovo curare, 411.
— — Origine delle proprietà tossiche del curare degl'Indiani, 413.
— — Curare dei muscoli lisci, 414.
CRIÈ L., Materia amiloide particolare, 183.
CRAFTS J. M., FRIEDEL ED ADOR. Vedi *Friedel, Crafts ed Ador.*
— ed E. Ador. Vedi *Ador e Crafts.*
CROSS C. J. ED S. SUGIURA. Vedi *Sugiura e Cross.*

D

DALE R. S. E C. SCHORLEMMER. Aurina, 163, 293.
— — Trasformazione dell'aurina in trifenilpararosanilina, 292.
DALE R. S. E C. SCHORLEMMER. Safranina, 293.
— — Acido suberico ed azelaico, 293, 305.
DAL SIE G., Polvere insetticida dai fiori del Chrysantheum cinerariaefolium, 44, 202.
DANESI L. ED A. FUNARO. Vedi *Funaro e Danesi.*
D'ARSONVAL, Dosamento dello zucchero nel sangue, 183.
DASTRE, Granuli amilacei ed amiloidi dell'uovo, 183.
DAVID R. ED L. PRUNIER. Vedi *Prunier e David.*
DEBRAY H., Sopra una particolarità d'una esperienza di Gay-Lussac e Thenard, 188.
— ED H. SAINTE CLAIRE DEVILLE. Vedi *Sainte Claire Deville e Debray.*
DELACHANAL B. ED A. MERMET. Priorità di un metodo di dosamento di zolfo, 416.
— E C. VINCENT. Vedi *Vincent e Delachanal.*
DEON H., Zucchero neutro ed intervertito, 417.
— Zucchero di palme di Calcutta, 417.
DELESSE, Esplosione nelle miniere di carbon fossile, 413.
DE LUCA S., Una materia simile a filo carbonizzato, dagli scavi di Pompei, 45, 183.
— Materia stratiforme, dagli scavi di Pompei, 46.
— Uova di gallina tenute nel latte di calce, 46.
— Composti di litio nelle acque del mare, 46.
DEFRESNE T., Ptialina e diastasi, 414.
DE MARÇAY E., Acido tetrico e suoi omologhi, 177.
— Omologhi dell'acido ossiettico, 179.
— Rapporto tra acidi tetrici, ossitetrici e loro omologhi con succinile, malile ed altri radicali acidi, 179.
— ED A. CAHOURS. Vedi *Cahours e Demarçay.*
DE MOLE E., Zucchero di latte e di canna, 211, 419.
— Costituzione dell'etilene dibromurato, 420.
DENZEL J., Derivati dell'etilene, 49.
— Derivati dell'etilene e dell'etane, 49.
DEROME P., Separazione di acido fosforico da sesquiossido di ferro e d'allumina, 413.
DESHAYES V., Relazioni tra la composizione

chimica e le proprietà meccaniche dell'acciajo, 199, 200.
DESCHAMPS A., Cobaltocianuro di potassio e derivati, 197.
DESRAELLES L., Aderenza del biossido d'azoto sul ferro passivo, 413.
DESTREM A. E P. SCHUTZENBERGER Vedi *Schutzenberger e Destrem.*
DEUTSCH A., Eteri dell'acido formico tribasico, 53.
DIECK E. E B. TOLLENS. Levulina, ed idrati di carbonio dell'Helianthus tuberosus, 304.
DIETZELL B. E. E G. KRESSNER. Analisi del burro, 190.
— — Determinazione dell'acido fosforico nel guano dei pesci, 192.
DITTE A., Azione dei nitrati metallici sull'acido nitrico monoidrato, 411, 412.
DOBBIE J. J. E W. RAMSAY. Prodotti di decomposizione della chinina e degli alcaloidi affini, 166.
DOEBNER O., Diamine terziarie omologhe, 406.
— Risposta ad E. od O. Fischer, 410.
— E W. WOLFF. Sintesi di ossicheto ni, 403.
DOELTER C., Determinazione del sottossido di ferro nei silicati, 190.
DONATH J., Calorico specifico dell'ossido-ossidulo di uranio e peso atomico, 404.
— Preparazione del bario dalla sua amalgama, 404.
DONATH E., Riconoscimento dei cromati e dell'acido cromico libero, 190.
DORP (VAN) A. W. ED S. HOOGEWERFF. Vedi *Hoogewerff e (van) Dorp.*
DUMAS J. B., Osservazione sull'esplosione nelle miniere di carbon fossile, 413.
DUNEL W., Amidonitrosolfuro di ferro, 175.
DUPRÈ A. ED H. W. HAKE. Dosamento di carbonio in piccole quantità, 165.
DUVILLIER E., Acidi amidati derivati dagli acidi α- butirrico ed isovalerico, 181.
— Derivati dell'acido metilossibutirrico normale, 182.
— Nuovo isomero dell'acido angelico, 184, 187.
— ED A. BUISINE. Separazione delle etilammine, 176.
— Trimetilammina commerciale, 203, 412.

E

EGGER E., Acido bilico, dall'acido colico 422.
EHRARHARDT W. ED E. FISCHER. Vedi *Fischer ed Ehrarhardt.*
EMMERLING O., Fosfuri metallici, 54.
ENGEL R., Produzione di *conidies* da un bacillus, 185.
— E MOITESSIER. Dissociazione dell'idrato di clorale, 178.
— — Vedi *Moitessier ed Engel*.
— — Dissociazione del solfuro ammonico, 187, 188, 206.
ENGELORN F., Acido metacrilico, 310.
— K. STAHL ED L. LANDABERG. Vedi *Stahl, Landaberg ed Engelorn.*
ERLENMEYER E., Sui due isomeri bromuri $C_3H_6Br_2$, 299.
— ED S. C. PASSAVANT. Vedi *Passavant ed Erlenmeyer.*
ESBACH G., Dosamento dell'urea nelle urine, 209, 212.
ETARD A., Cianosolfito di potassio, 182.
— Solfacidi, 200.
— ED A. CAHOURS. Vedi *Cahours ed Etard.*
— ED H. GAL. Vedi *Gal ed Etard.*

F

FAHLBERG C., Cloruro toluensulfonico liquido ed il così detto acido toluenmetasulfonico di Beckurts, 422.
— ED I. REMSEN. Ossidazione dell'orto-toluensolfamide, 175.
FENTON H. J. H., Azione d'ipocloriti ed ipobromiti sui composti azotati, 159.
FILETI M., Cinconina, 173.
— Sopra un nuovo cumofenol, 279.
FISCHER E., Composti idrazinici, 306.
— W. EHRARDT. Etilderivati della fenilidrazina, 306.
— ED O. FISCHER. Sul verde malachite, osservazione, 405.
— — Materie coloranti del gruppo della rosanilina, 405.
FISCHER O. ED E. FISCHER. Vedi *Fischer E. ed O. Fischer.*
FISCHER W., Tetracloruro di piombo, 289.

FISCHLI H., Acidi paratoluico e tereftalico, 400.
FITTIG R., Osservazione sugli acidi angelico, e tiglinico, 48.
— Idrocarburi non saturi e prodotti di addizione degli acidi non saturi, 49.
— Acidi monobasici non saturi a sei atomi di carbonio, 308.
— Osservazioni teoretiche, 311.
— ED F. BINDER. Prodotti d'addizione dell'acido cinnamico, 48.
— ED F. BREDT. Vedi *Bredt e Fittig*.
— ED H. LIEPMANN. Costituzione dell'acido isodifenico e del fluorantrene, 54.
— — Fluorantrene, 307.
— E C. WURSTER. Acidi atropico ed isoatropico, 48.
FITZ A., Fermentazione, 175.
FLEITURANN T., Nichel e cobalto, 174.
FORCRAND (DE)., Oltremari organici, 176, 199.
— Glicocolla, 185.
FOSTER W., Azione degli ipobromiti alcalini sull'ossamide, sull'urea, e sul ferrocianuro potassico, 162.
FRANCHIMONT N, Betulina, 50.
— Lactusone, 50.
— Acetato di zinco, 51.
— Materia colorante del legno di santalo e di caliatur, 51.
— Celluloso ordinario, 412.
— Glucoso, 413.
— Celluloso animale, 413.
FRANKLAND E. ED A. LAWRANCE. Stannoetile, 163.
— — Piombo tetraetile, 167.
FRAUDE G., Ftaleine dell'ortocresol, 170.
FREDA P., Presenza di acido antimonioso in un prodotto vesuviano, 44.
FREMY E., Ricerche chimiche sulla formazione del carbon fossile, 185.
FRIEDEL ED M. BALSHON. Trasformazione dello stirolene bromurato in metilbenzoile, 421.
— — Ossidazione moderata dell'etilbenzina, 421.
— CRAFTS ED ADOR. Derivati del durol (α-tetrametilbenzina), 184.
FROMMEL J. E PH. (DE) CLÈRMONT. Vedi *Clèrmont e Frommel*.
FUNARO A., Formazione della materia grassa e maturazione degli ulivi, 82.
FUNARO A. ED S. DANESI. Della succinina, 58.

G

GABBA L. ED O. TEXTOR. Influenza dell'acqua nel trattamento della seta, 51.
GABRIEL S. ED A. MICHAEL. Acido benzilmetilglicolico, 403.
— ED J. ZIMMERMANN. Acido dinitroidrocinnamico e suoi derivati, 399.
GAL H. ED A. ETARD. Ricerche sulla stricnica, 198.
GARRIGOU F., Analisi delle acque minerali, 211.
— Sorgenti minerali francesi contenenti del mercurio, 211.
GAUDIN A., Applicazione della sua teoria atomica a diversi minerali, 177.
GAUTIER A., Clorofilla, 413, 414, 420.
GAY J., Assorbimento del biossido d'azoto dai sali di protossido di ferro, 209.
GAWALOWSKI A., Calcimetro di Scheibler come azotometro, 193.
— Composizione di varie carte da filtro, 193.
— Determinazione del biossido di carbonio allo stato gassoso, 196.
GERRESHEIM H., Composti ammoniacali del mercurio, 50.
GERSTL R., Corrispondenza di Londra, 54, 171, 173, 176, 406, 410.
GIRARD A., Idrocelluloso, 188.
— Sua trasformazione in pirossili polverulenti, 205.
GIRAUD E., Derivati dell'indigotina, 204.
— ED J. MONTGOLFIER. Vedi *Montgolfier e Giraud*.
GLADSTONE J. ED A. TRIBE. Zinco metile (azione della coppia Zn—Cu), 162.
— — Idrogeno nascente ed occluso, 166.
— — Coppie secche rame-zinco ed agenti analoghi, 292.
GOETSCHMANN T., Sulle metil e dimetildiacetonammine, 297.
GORGEAN A., Biossido di manganese artificiale, 183.
GRAEBE C., Acido alizzarinsolforico, 396.
— ED H. BUNGENER. Sintesi del crisene, 122.

GRAEBE C. ED H. BUNGENER. Sintesi della desossibenzoina, 423.
GRAWITZ S., Nero d'anilina, 180.
— Priorità sul soggetto dei derivati nitrati dell'alizzarina, 185.
GREENE H., Diossietilmetilene e cloruro di metilene, 414.
— ED J. A. LEBEL. Vedi *Lebel e Greene.*
GRIESS P., Azocomposti, 173.
GRIMAUX E., Sintesi dei derivati urici della serie dell'allossana, 176, 199.
— Acido pseudourico, 202.
— Derivato della serie parabanica, 417.
— E P. ADAM. Azione del bromo sulla dicloridrina, 416.
GROSHEINTZ H., Nota sulla preparazione del glicol, priorità, 201.
— Bromuro di tetrallilammonio e triallilammina, 201.
GROSS C. F. ED A. HIGGIN. Decomposizione dell'acqua, 168.
GROSSMANN J., Determinazione dei solfiti e degli iposolfiti 190.
GROVES C. ED J. STENHOUSE. Vedi *Stenhouse e Groves.*
GRUBER M., Azione dell' anidride nitrosa sull'acido protocatechico, 393.
GUARESCHI I., Ricerche intorno alla podofillina, 16.
— Sull'acido etilidendisolforico, 37.
GUIGNET E., Costituzione dell'olio, 181.
GUTKNECHT H., Diagnosi degli alcoli grassi, 400.
GUYARD A., Sul carminafta di Guyard, 198.
— Joduro potassico jodurato, 201.
— Azione dell'acido ossalico sui clorati, jodati e bromati, 201.
— Separazione e dosamento di cloro, bromo e jodio, 201.
— Ossiferrocianuro di rame ammoniacale, 201.
— Legge particolare ai ferrocianuri metallici, 202.

H

HABERMANN J., Glicirrizina, 298.
HAHN E. E W. STAEDEL. Vedi *Staedel ed Hahn.*
HAKE H. W. ED A. DUPRÈ. Vedi *Duprè ed Hake.*
HAMMERL H., Soluzione dell' ossido di carbonio nel protocloruro di rame, 204.
HANKÒ W., Modificazione nella determinazione dell'azoto, 174.
HANNAY J. B., Azione del bromo sul solfo, 159,
— Azione del cloro sul jodio, 166.
— Dissociazione di un sale doppio idrato, 291.
HANRIOT, Glicide, 180.
— Costituzione dell'epicloridrina, 420.
— Azione del sodio sull' epicloridrina, 421.
HAWLICZEK J. ED E. LIPPMANN. Vedi *Lippmann ed Hawliczek.*
HEINTZ W., Sui prodotti d'ossidazione delle di e triacetonammine, particolarmente sugli acidi amidodimetilacetico, amidodimetilpropionico ed imidodimetilacetodimetilpropionico, 303.
— Cromati della triacetonammina, 303.
— Composto platinico del cloridrato d'urea, 303.
HEINSELMANN G. ED L. SPIEGELBERG. Acido pentabromosolfobenzolico, 301.
HELKENBERG E. ED F. TIEMANN. Vedi *Tiemann ed Helkenberg.*
HELL C. ED O. MUEHLHAEUSER. Prodotti di addizione dell'acido acetico, 403.
— — Idem e potere assorbente dell'acido acetico, 403.
— — Azione del bromo sull' acido acetico, 404.
— E P. SCROOP. Acido dibromocaprinico, 56.
— — Ricerche sopra un residuo d'anilina, 403.
HEMPEL W., Limiti di determinazine dell'ossido di carbonio, 194.
— Nuovo fornello a gas con apparecchio di ossidazione, 194.
— Determinazione dell'idrogeno per assorbimento, 401.
— Combustione frazionata dell'idrogeno e del gas delle paludi, 410.
HERON J. ED H. F. BROWN. Vedi *Brown ed Heron.*
HERZIG J., Due nuovi acidi cianurici isomeri, 55.
HESSE O., Solfato di concinina, 173.

HESSE O., Chinamina, 306.
— Licheni orsellici californiani, 306.
— Amidometilenpirocatechina, 306.
— Acido chinico, chinone e sostanze affini, 313.
— Scorze di china, 315.
— ED J. JOBST. Vedi *Jobst ed Hesse.*
HESSERT J., Alcool ftalico, 402.
HÈTET F., Principii che danno le proprietà terapeutiche al Sarracenia purpurea, 178.
HEUMANN K., Oltremare argentico, 52.
— Composti oltremariniei, 305.
— Oltremare potassico, 405.
HIGGIN A. ED F. CROSS. Vedi *Cross ed Higgin.*
HILGER A. Acido etildiacetico nell'urina, 50.
— Solanina e prodotti di scomposizione, 50.
HILL H. B., Acidi acrilici disostituiti, 403.
— E W. S. BENNETT. Vedi *Bennett ed Hill.*
HIORTDAHL. Forma cristallina delle combinazioni degli stannometili e dei loro omologhi, 181.
— Nuovo metallo scoperto da Tellef Dahll, 203.
HOENIG M. ED M. ROSENFELD. Studii di alcune sorta di zucchero, 52.
HOERMANN VON J., Azione dell' acido cianidrico sull'epicloridrina, 51.
HOERMANN O. ED E. LIEBERMANN. Vedi *Liebermann ed Hörmann.*
HOFMANN A. W., Olio di senape angelilico, 409.
— Piperidina e piridina, 400.
— Esperienze di scuola, 424.
— Azione del percloruro di fosforo sugli olii di senape e corpi analoghi, 424.
HOOGEWERF S. ED A. W. (VAN) DORP. Ossidazione della chinina col permanganato, 54.
— — Idem della chinolina, 404.
HORSTMANN A., Affinità relativa dell'idrogeno rispetto all' ossigeno ed all'ossido di carbonio, 52.
HUEBNER H., Sugli acidi nitrosalicilici e la isomeria dei derivati della benzina, 47.
HUMPIDGE T. S. E W. BURNEY. Erbio ed ittrio, 162.
HUSSON C. E C. BANCEL. Vedi *Bancel ed Husson.*

I

IANUARIO R., Sintesi dell' idrogeno solforato e del seleniato, 46.
IBRAHIM MUSTAPHA, Principio attivo dell'Ammi Visnaga, 210.
ISAMBERT, Vapore di bisolfuro ammonico, 204.

J

JACOBSEN O., Prodotti della fusione del mesitilensolfato potassico con l'idrato potassico, 49.
— Isocimene, 173.
— Acido ossiparaxilico, 174.
— Acidi solfaminmesitilenici ed il secondo acido ossimetilenico, 399.
JAFFÈ M., Acidi solforati che si formano per l'introduzione della bromobenzina e clorobenzina nell'organismo, 423.
JAPP F. R., Azione degli organo zinco-composti sui chinoni, 292.
JAWEIN L., Essileni; polimerizzazione, 49.
— E P. BEILSTEIN. Vedi *Beilstein e Jawein.*
JOBERT C., Azione fisiologica delle stricnee nell'America del Sud, 412.
JOBST J. ED O. HESSE. Scorza di coto e suoi costituenti, 305.
JOLLY L., I fosfati negli elementi del sangue, 183.
— Modo di combinazione del ferro nell'emoglobina, 183.
— L'acido fosforico nell'organismo, 413, 414.
JOKNSON G. S., Occlusione dell'idrogeno nascente, 167.
JONES F., Ioduro di boro, 161.
JOLIE H., Retrogradazione dei superfosfati, 188.
JOURDAN V. F., Acido nonilico normale ed isomero del palmitico, 311.
JOUSSELIN L., Nitrosoguanidina, 183.
— Sali di guanidina, 185.
JUSSIEU (DE) FR., Sulle leghe di piombo e di antimonio, 188.

K

KACHLER J., Sul gruppo della canfora, 298.
— ED F. U. SPITZER. Canfene dal borneol e dalla canfora, 316.
KEFSLER F., Esistenza dell' acido pentationico, 314.
KESSLER K., Dosamento di manganese, 188.
— Peso atomico dell'antimonio, 422.
KINNICUTT L. P. ED R. ANSCHUETZ. Vedi *Anschuetz e Kinnicutt.*
KLEIN L., Determinazione del carbonio nella ghisa, 190.
— Reazione dei tungstati in presenza della mannite, 211.
KLINGER H. ED A. BERNTHSEN. Vedi *Bernthsen e Klinger.*
KOCH A., Materie coloranti solforate ottenute dalla dimetilfenilendiamina, 398.
KOEBIG J., Costituenti dell'essenza di camomilla romana, 47.
KOEHLER H., Costituenti degli olii eterei di alcune Ericee, 170.
— Joduro di mercurio, 399.
— Prodotti di sostituzione del cloruro d'azoto, 405.
KOENIG H., Azione dell' acido cianidrico ed acido cloridrico sull' etere etilico dell' acido metilacetilacetico, 405.
KOENIGS W., Prodotti di ossidazione della cinconina, 53.
— Correzione, 170.
— Nitrochinolina, 174.
— Sintesi della chinolina e dell' allilanilina, 174.
— Ossidazione di chinolina e cinconina, 409.
KOETTSTORFER S., Analisi del burro, 192, 194.
KONIGEL WEISBERG J. Azione del cloro gassoso sugl'idrati di bario e stronzio, 392.
KONINK DE L., Dell' azione di carbonati alcalini fondenti sul platino, 196.
KOPP H., Acidi dalla saponificazione dell'essenza di camomilla romana, 47.
— Pesi atomici, 406.
— Lavori francesi del 1878, 171, 173, 403, 405, 410.
KRAUSE A., Parafenilendiamina, 52.
KRAUSE H. E G. SALOMON. Sulla formazione dei corpi della santina dall'albumina, 53.
KRAUT K., Sulla carta da filtro e sul filtrare, 196.
— Sul joduro di mercurio di Köhler, 422.
KRESSNER G. E B. E. DIETZELL. Vedi *Dietzell e Kressner.*
KUHARA M., Materia colorante rossa del Lithospermum Erythrorhizon, 160.
KURBATOW A. ED F. BEILSTEIN. Vedi *Beilstein e Kurbatow.*

L

LA CERDA (DE), E COUTY. Vedi *Couty e (de) La Cerda.*
LADENBURG A., Atropina artificiale, 406.
— Tropidina, 406.
— Derivati dell'acido tropico, 407.
— Diisobutilammina, 407.
— ED L. RÜGHEIMER. Derivati dall' ortotoluilendiamina, 407.
LAIBLIN R., Nicotina ed acido nicotinico, 296.
LANDOLPH FR., Azione del fluoruro di boro sull'acetone, 205.
LANDSBERG L., K. STAHL ED F. ENGELORN. Vedi *Stahl, Landsberg ed Engelhorn.*
LANGE A., Difenilsolfoidantoina, 398.
LATELLIER A., Ossidazione dell 'alcool col biossido di rame ammoniacale, 415.
LA VALLE G., Studio cristallografico di alcuni corpi della serie aromatica, 1.
LAUBENHEIMER A. ED H. WILL. Vedi *Will e Laubenheimer.*
LAWRANCE A. ED E. FRANKLAND. Vedi *Frankland e Lawrance.*
LAWRENCE SMITH J., Combinazione dell' allumina con acido carbonico, 186.
— Sui nuovi elementi e sull' ossido di mosandro, 210.
— E LE COQ DE BOISBAUDRAN. Spettro del nitrato di didimio, 186.
LE BEL J. A., Limite della separazione dell'alcool e dell'acqua con la distillazione, 184.
— Alcool amilico destrogiro, 198.
— Metilpropilcarbinol sintetico, 207.
— ED H. GREENE. Azione del cloruro di zinco sull'alcool butilico normale, 209.
LEBON G., Il borace nella conservazione della carne, 175.

LECHARTIER G., Dosamento delle materie organiche nelle acque minerali, 206.
— Azione del pirogallato potassico sul biossido d'azoto, 205.
LE CHATELLIER E MALLAND. Vedi *Malland e Le Chatellier*.
LE COQ DE BOISBAUDRAN, Didimio, 179.
— Nuove strie della samarskite, 179.
— Alcuni punti di cristallogenia, 182.
— Spettri del nitrato d'erbio, 186.
— Itterbina, 188.
— Erbina, 211.
— E LAWRENCE SMITH. Vedi *Lawrence Smith e Le Coq de Boisbaudran*.
LEDUC R., Determinazione dei nitrati, 194.
— Scoprimento e determinazione dell'ossido nitroso, 195.
— Preparazione dell'ozono e nuovo ozonizzatore, 303.
— Sul nitrito ammonico e i prodotti secondarii ottenuti nell'ozonizzazione dell'aria mediante il fosforo umido, 314.
LEHMAUN J., E. WEIN ED L. RÖSCH. Vedi *Wein, Rösch e Lehmann*.
LENZ W., Acido fluorobenzolsulfonico e temperatura di fusione di composti benzolsulfonici sostituiti, 397.
LEPEL F. (v), Sostegno universale per gli spettroscopii tascabili, 170.
LERMONTOFF GIULIA, Corrispondenza russa, 198, 200, 202.
— Azione del joduro di butile terziario sull'isobutilene in presenza di ossidi metallici, 296.
LESCOEUR H. ED A. RIGAUT. Idruro di cianogeno solido, 207.
L'HÔTE L., Processo di arricchimento dei fosfati a ganghe carbonate, 179.
LIEBEN A., Relazione sull'analisi di quattro acque di Torino, 86.
— — Densità del cloro a temperatura elevata, 208.
— ED S. ZEISEL. Aldeide crotonica ed omologhi, 396.
LIEBERMANN C., Composti antracenici della serie della crisazina, 55.
— Riduzione degli acidi antrachinonsolforici, 55.
— ED O. HÖRMANN. Materie coloranti, e zucchero glucosico delle bacche gialle, 296.
LIEBERMANN C. ED O. HÖRMANN. Antrol, 398.
LIEPMANN H. ED R. FITTIG. Vedi *Fittig e Liepmann*.
LINDEMANN O., Determinazione volumetrica dell'ossigeno libero, 191.
LIONET A. Purificazione dell'idrogeno, 210.
LIPPMANN (VON) E. O. ED J. HAWLICZEK. Eicosilene, 52.
— E W. STRECKER. Amilidenanilina, 52.
— — Nitrocuminol e derivati, 52.
— E G. VORTMANN. Composti dei cloruri di nichel e cobalto colle basi del catrame, 53.
LOESEKANN G., Comportamento delle soluzioni alcaline di allumina con l'idrogeno solforato, 52.
LOCKYER N., Strie del vapore di sodio, 186.
— Sulla natura composta del fosforo, 211.
LOIR M., Funzione chimica dell'acido acetico anidro, 183.
— Nota sulla doppia funzione chimica (alcool e aldeide) di diversi acidi organici monobasici, 418.
LORIN, Azione degli acidi sopra i sali senza intervento di dissolvente, 183.
LOSANITCH S. M., Azione dell'acido nitrico sulla difenilguanidina clorurata, 418.
LUFF A. P. ED A. WRIGHT. Vedi *Wright e Luff*.
LUNG G., Quantità d'acido solforico contenuta nel vino, 406.
LUNGE G., Anidride azotosa allo stato di vapore, 173, 173 (bis).
— Comportamento degli acidi dell'azoto verso l'acido solforico, 422.

M

MACAGNO I., Sulla ricerca e dosamento del solfuro di carbonio, 485.
MACALUSO D., Sulla polarizzazione galvanica prodotta da depositi metallici, 282.
MAISSEN P., Analisi chimica della meteorite di Albarello, 20.
— Preparazione dell'acido e dell'anidride canforica, 280.
MALLAND E LE CATELLIER. Costatazione del gas esplosivo nell'atmosfera delle miniere, 183.

MALLET J. W., Acido clorostannico, 292.
MALY R., Nitrososulfoidantoina, 408.
MANN C., Dosamento dello zinco, 192.
MAQUENNE ED A. MILLOT. Vedi *Millot e Maquenne.*
MARCANO V. ED A. MUNTZ. Composizione del banano ed utile dello stesso, 177.
MARCHAND E., Diffusione della litina e sua presenza nelle acque del mare, 185.
MARX, Apparato per spostare il cavaliere nelle bilance, 194.
MASINO F., Composti della serie miristica, 72.
— E R. SCHIFF. Vedi *Schiff e Masino.*
MAUMENÈ E. J., Acidi ossigenati dello zolfo, 210.
— Composizione dell'ardesia, 210.
— Composti degli idracidi coll' ammoniaca, 211.
MAZZARA G., Sopra un nuovo fenol; il paraetilmetilfenol, 256.
— Sulla dibenzilen tetrabromoparadimetilfenammina, 370.
MÈGE MOURIÉS. Proprietà del sal marino e dell'acqua di mare, 178.
MÈHU C., Dosamento dell' urea, 206, 211, 412.
MELIKOFF P. ED A. WERIGO. Vedi *Werigo e Melikoff.*
MENSCHUTKIN N., Influenza della isomeria degli alcoli e degli acidi nella formazione degli eteri composti, 50, 299.
MERING (DE) J. ED F. MUSCULUS. Vedi *Musculus e Mering.*
MERLING G., Composti della litina coll'acido fosforico, 196.
MERMET A. E B. DELACHANAL. Vedi *Delachanal e Mermet.*
MEULEN (VAN DER) B., Nuovo nitrito di rame, 404.
MEUNIER S., Ferri nichelati meteorici e carburati nativi di Groenlandia, 206.
MEYER C. E V. MEYER. Vedi *Meyer V. e C. Meyer*
MEYER L., Purificazione del mercurio, 174.
MEYER R., Derivati dell'acido ossipropilbenzoico, 422.
MEYER V. E C. MEYER. Densità di vapore di corpi inorganici, 399, 421.
MICHAEL A., Sintesi del fenolglucoside e dell'ortoformilglucoside o elicine, 208.
MICHAEL A. ED S. GABRIEL. Vedi *Gabriel e Michael.*
MICHAELIS A., Omologo del cloruro di fosfofenile, 410.
MICHLER W., Corrispondenza da Zurigo, 403.
MILES BEAMER ED F. W. CLARKE. Nuovi sali di anilina, 422.
— — Picrato di litio, 422.
MILLER W., Sua priorità per l'acido isoangelico, 185.
— Acidi idrossivalerianici ed angelici, 314.
MILLOT A. E MAQUENNE. Fermentazioni che si producono per diffusione, 421.
MILLS E. J. ED I. (VON) PRATT. Azione degli ossidi sui sali, 290.
— E G. THOMSON. Seta e rosanilina, 160.
— Nuovo fermento figurato dell' urea, 201.
MIQUEL P., Fermentazione succinica, 198.
— Ricerche sul bacillus fermento dell'urea, 417.
— Fermentazione solfidrica, 418.
MOHR F., Natura della coesione e suo significato chimico, 296.
MOISSAN H., Amalgame e preparazione del cromo metallico, 177, 199.
— Ferro ridotto dall'idrogeno, 206.
MOITESSIER E R. ENGEL. Vedi *Engel e Moitessier.*
— — Leggi di dissociazione, 184.
MONNET P., F. REVERDIN ED E. NOELTING— Metanitrotoluene nel nitrotoluene tecnico, 174, 416.
— — — Motatoluidina nella formazione della fucsina, 174.
— — — Sull' anilina e le toluidine metilate e le materie coloranti che ne derivano, 199.
— — — Dimetilnaftilamina e naftochinone, 421.
MONSELISE G., Buretta per le analisi volumetriche, 42.
MONTGOLFIER J., Trasformazione dell' acido canforico in canfora, 184.
— Isomeri del borneol, 204.
— Dicloridrato di terebentene 204.
— ED E. GIRAURD. Bromuri e joduri alcoolici, 182.
MOUTON, Leggi della dispersione, 186.

MUEHLHAEUSER O. E C. HELL. Vedi *Hell e Mühläuser*.
MUELLER F. C. G. Ricerche sul processo Bessemer, 53.
— Gas racchiusi nel ferro e nell'acciaio, 53.
MUELLER (VON) F. ED L. RUMMEL. Due nuovi alcaloidi vegetali, 160.
MULDER E., Sintesi dell'acido dimetilbarbiturico, 175.
MUNTZ A. E V. MARCANO. Vedi *Marcano e Muntz*.
— E TH. SCHLOESING. Vedi *Schloesing e Muntz*.
MUSCULUS F., Modificazioni delle proprietà fisiche dell'amido, 182.
— ED J. DE MERING. Azione della diastasi, della saliva e del succo pancreatico sull'amido ed il glicogene, 176, 198.

N

NACCARI A. ED S. PAGLIANI. Assorbimento dei gas nei liquidi, 119.
NASINI R. E G. CARNELUTTI. Vedi *Carnelutti e Nasini*.
NAUMANN A., Idrato di cloral, 404.
NIEDERIST G., Azione dell'acqua sui composti aloidi dei radicali alcoolici, 297.
NIETZKI R., Derivati dell'idrochinone, 52.
NILSON L. F., Itterbina, nuova terra del Marignac, 182, 395.
— Scandio, nuovo elemento, 182, 396.
— Critica del vecchio metodo di Bunsen, etc. 192.
NOBLE ED ABEL. Combustione della polvere, 205.
NOELTING E., P. MONNET ED F. REVERDIN. Vedi *Monnet, Reverdin e Noelting*.
NOLTE R., Dosamento del cloro in grani e piante da foraggio, 413.
NORTON TH. H., ED J. TSCHERNIAK. Azione del solfocianato d'ammonio sull'acetone monoclorurato, 180.

O

OGIER J., Liquefazione dell'idrogeno siliciato, 178.
OGIER J. Ricerche termiche sull'etere silicico, 184.
— Combinazione dell'idrogeno fosforato con gl'idracidi e loro calori di formazione, 412.
— Idruro di silicio, 414.
— Formazione termica dell'idrogeno siliciato, 417.
— Idem dell'etere silicico, 417.
— Cloridrato d'idrogeno solforato, 419.
— Calore di formazione del bromidrato e del jodidrato d'idrogeno fosforato, 419.
OGLIALORO A., Sintesi dell'acido ossifenilcinnamico, 481.
— ED E. PATERNÒ. Vedi *Paternò ed Oglialoro*.
OHL W., Determinazione elettrolitica del cobalto, nichel e rame, 195.
OTTO R., Solfacidi dei solfoni, 169.
— Preparazione dell'idrogeno solforato nelle ricerche chimico legali, 169.
OUDEMANS A. C., Chinamina, 297.

P

PAGLIANI S. ED A. NACCARI. Vedi *Naccari e Pagliani*.
PANEBIANCO R., Forma cristallina di alcune sostanze della serie aromatica, 40.
— Forma cristallina del nitrosotimol, dell'acido lapacico e dell'acido cuminico, 78.
PASSAVANT S. C. ED E. ERLEMEYER. Sui diversi nitrili dell'acido cianidrico ed aldeidato ammonico, 312.
PASTEUR L., Risposta a Berthelot, 176, 177, 178.
— Risposta a Trécul, 176, 177, 178, 178 (bis).
PATERNÒ E., Notizia sui costituenti chimici dello Stereocaulon Vesuvianum, 157.
— ED F. CANZONERI. Sopra alcuni derivati del timol naturale e del sintetico, 233.
— ED A. OGLIALORO. Nuovi studi sulla picrotossina, 39.
PATTINSON I., Precipitazione totale del manganese e suo dosamento, 290.
PATTISON MUIR M., Condizioni modificanti l'equilibrio di certi sistemi chimici, 290.

PATTISON MUIR M., Azione dell'acido cloridrico acquoso sull'ossido di bismuto, 290.
PAUSCON E., Tensione di vapore delle soluzioni saline, 413.
PAWLOW D., Tetrametiletilene e derivati, e sul pinacone, 296.
PEGENSTECHER A., Acidi angelico e tiglinico, 47.
PELIGOT, Proprietà dei glucosi, 413.
PELLET H., Dosamento dell' azoto organico nelle acque minerali, 212.
PERKIN W. H., Azione dell' anidride isobutirrica sulle aldeidi aromatiche, 164.
— Malvine e materie coloranti che ne derivano, 294.
PERONI G. E C. SCHIAPPARELLI. Vedi *Schiapparelli e Peroni.*
PESCI L., Ricerche sull'atropina, 425.
PETRI C., Acidi fumarico e maleico, 47.
PETRI R., Chimica della condrina, 171.
— Determinazione spettroscopica della segala cornuta contenuta nella farina, 192.
PFAUNDLER L., Densità di vapore di sostanze che attaccano il mercurio, 55.
PHIPSON T. L., Materia colorante del palmella cruenta, 207.
— Palmellina e caracina, 413.
PICARD P., Sul metodo di Bernard pel dosamento degli zuccheri riduttori nel sangue, 183.
PICCARD J., Derivati della cantaridina e rapporti colla serie orto, 397.
PICKERING S. W., Azione dell'acido cloridrico sul biossido di manganese, 293.
PICTET R., Sulla costituzione molecolare dei liquidi, 187.
PIERRE I. ED E. PUCHOT. Sui prodotti della distillazione degli alcoli, 183.
PILLILZ W., Analisi delle meteoriti di Zsadány, 190.
PINNER A., Sunto de' lavori di chimica dei periodici tedeschi, 54, 171, 403, 410, 424.
PIRATH P. ED O. WALLACH. Vedi *Wallach e Pirath.*
PIRIA R., Dijodonitrofenol, 304.
PISANI F., Seleniuri di piombo e di rame della Cordigliera delle Ande, 180.
PLUGGE C., Decomposizione d l cianuro mercurico ed azione del cloruro di sodio, 194.
POPPER R., Determinazione quantitativa d'un precipitato, 189.
POSEN E., Acido amidoidrocinnamico, 48.
— Fenillattimide, 311.
POULET, Formazione del carbon di terra, 186.
PRATT (VON) I. ED E. J. MILLS. Vedi *Mills e Pratt.*
PRECHT H., Determinazione del potassio, 194.
— Dosamento dell' acido solforico nei solfati, 194.
— I costituenti dei gas combustibili nelle miniere presso Stassfurt, 396.
PREIS K. ED R. BENEDIKT. Azocomposti, 169.
— E B. RAYMANN. Colesterina, 169.
PRUNIER L., Carburi pirogenati del petrolio americano, 180.
— ED R. DAVID Prodotti del trattamento dei petrolii della Pensilvania, 199.
PUCHOT E. ED I. PIERRE. Vedi *Pierre e Puchot.*

R

RAMME G., Solfuri di fosforo, 406.
RAMMELSBERG C., Determinazione del litio, 159.
— Mica di litio, 160.
RAMSAY W., Calore di formazione dell' anilina, pirolina, toluidina, lutidina, piridina, dipicolina, pirrol, glicerina e furfurol, 293.
— ED J. J. DOBBIE. Vedi *Dobbie e Ramsay.*
RATHKE B., Solfouree aromatiche, 405.
— Azione dell' olio di senape fenilico sulla difenilguanidina, 405.
— Biguanide, 405.
RAYMANN B. E K. PREIS. Vedi *Preis e Raymann.*
REICHERT E., Analisi del burro, 190.
REIMANN M., Nero di cromo sulla lana, 55.
REIMER C. L. ED F. TIEMANN. Vedi *Tiemann e Reimer.*
REISET J., Proporzione dell'acido carbonico nell'aria, 185.
REMSEN T. E C. FAHLBERG. Vedi *Fahlberg e Remsen.*
RENNIE E. H. E C. R. A. WRIGHT. Vedi *Wright A. e Rennie.*
RENOUL E V. URBAIN. Vedi *Urbain e Renoul.*
RESSLER I., L' acido tartrico ed il solforico nel vino, 193.

REVERTIN F. P., MONNET ED E. NOELTING. Vedi *Monnet, Revertin e Noelting*.
RHALIS M., Acido ortobromobenzoico, 303.
RIBAN J., Combinazioni dell'idrogeno solforato col cloruro ramoso e suo dosamento nei miscugli gassosi, 181.
— Sulla trasformazione dell'amido in glucoso coll'acqua fredda, 196.
— Sulla canfora di Borneo, priorità, 199.
RICCIARDI L., Sulla composizione delle ceneri, del tronco, ecc. dello arancio mandarino e melangolo, 263
— Confronti chimico-analitici dei limoni sani ed ammalati, 443.
RICE C., Risposta ad Hesse, 52.
RICHARD A., Basi piridiche, 419.
RICHET CH., Fermentazione lattica, 183.
RILLIET A. ED E. ADOR. Vedi *Ador e Rilliet*.
RJABININ C. ED A. SAYTZEFF. Diallilisopropilcarbinol, 298.
ROEMER H. ED E. SCHUNCK. Vedi *Schunck e Roemer*.
ROESCH L., E. WEIN ED J. LEHMAUN. Vedi *Wein, Roesch e Lehmaun*.
ROESSLER C., Determinazione del manganese e del cobalto, 316
ROLER H., Apparato per determinare la solubilità, 193.
ROSENFELD M., Cloruro ramoso, 408.
— ED M. HÖNIG. Vedi *Hönig e Rosenfeld*.
ROSENSTIEHL A., Spettri di assorbimento dell'alizzarina e di alcuni derivati, 186.
— Osservazione relativa alla costituzione delle rosaniline, 197.
ROSTER G., Nuovo metodo per determinare il punto di fusione dei corpi organici, 13,
RUEDORFF F., Peso specifico dei corpi polverosi, 170.
RUEGHEIMER L. ED A. LADENBURG. Vedi *Ladenburg e Ruegheimer*.
RUMMEL L. ED F. (VON) MUELLER. Vedi *Mueller (von) F. e Rummel*.

S

SABATIER P., Studio termochimico dei solfuri alcalino terrosi, 182, 203, 206.
SAINTE CLAIRE DEVILLE H., Densità di vapore del biosolfidrato ammonico, 187.
SAINTE CLAIRE DEVILLE H., Temperatura di decomposizione dei vapori, 413.
— ED H. DEBRAY. Laurite e platino ferrifero artificiali, 411.
SALOMON G. ED H. KRAUSE. Vedi *Krause e Salomon*.
SALKOWSKI E. ED H. SALKOWSKI. Acido idrocinnamico nella digestione pancreatica, 53.
— — Comportamento dell'acido fenilacetico e fenilpropionico nell'organismo, 402.
— — Prodotti di putrefazione delle sostanze albuminoidi, 402.
SALKOWSKI H., Comportamento dei metanitroanisoli con l'ammoniaca, 54.
— ED E. SALKOWSKI. Vedi *Salkowski E. ed H. Salkowski*.
SARRAU E VIEILLE. Decomposizione del coton polvere in vasi chiusi, 205.
SAYTZEFF A. E C. RJABININ. Vedi *Rjabinin e Saytzeff*.
— E P. SAYTZEFF. Vedi *Saytzeff P. ed A. Saytzeff*.
— ED A. SCHIROKOFF. Vedi *Schirokoff e Saytzeff*.
— ED A. SEMLJANITZIN. Vedi *Semljanitzin ed Saytzeff*.
SAYTZEFF P. ED A. SAYTZEFF. Allildipropilcarbinol, 296.
SCACCHI A., Ricerche chimiche sulle incrostazioni gialle della lava vesuviana del 1631, 21.
SCHALL C., Acidi ossitoluici e loro ossidazione in acidi ossiftalici, 406.
SCHIAPPARELLI C. E G. PERONI. Di alcuni nuovi componenti dell'urina umana normale, 390.
SCHIEL J., Formazione di ozono per mezzo d'idrocarburi, 392.
— Fermentazione, 392.
SCHIFF U., Altre osservazioni intorno all'acido digallico, 652.
— Analisi dei composti organici contenenti alogeni od azoto, 49.
— Corrispondenza di Torino, 54, 171, 173, 403.
— Basi coloranti derivati dal furfurol, 60.
— Ossicloruri e cloruri di tungsteno, 299.
— Formazione di glucosidi a struttura complicata, 470.

SCHIFF R. E P. MAISSEN. Ricerche sulla costituzione del gruppo della canfora, 317, 362.
— ED F. MASINO. Sugli isomeri acidi nitrosalicilici, 304.
SCHIROKOFF A. ED A. SAITZEFF. Allildietilcarbinol, 296.
SCHLOESING TH. ED A. MUNTZ. Nitrificazione, 414.
SCHMIDT E., Acido metilcrotonico ed acido angelico, 170.
SCHMIDT H. E G. SCHULTZ. Azo, azoossi ed idroazocomposti, 175.
— — Basi del difenile, 175.
— — Difenoli, 175.
SCHMIDT J., Acetato glicerico neutro, 311.
SCHMOEGER M., Sostituzione di sostanze organiche all'acido carbonico nella nutrizione di piante, 404.
SCHNEIDER L., Sui punti di ebollizione degli eteri degli ossiacidi, 55.
SCHOENE E., Perossido d'idrogeno, 49, 295, 296, 299.
— Suo dosamento, 191.
SCHOOP P. E C. HELL. Vedi *Hell e Schoop*.
SCHORLEMMER C., Paraffine normali, 305.
— ED R. S. DALE. Vedi *Dale e Schorlemmer*.
SCHOTT O., Determinazione del jodio nei varec, 194.
SCHREDER J. ED L. BARTH. Vedi *Barth e Schreder*.
SCHREINER L., Sui punti di ebollizione degli eteri e degli etileteri degli ossiacidi, 297.
SCHRERING E., Azione dell'idrogeno solforato su soluzioni di joduro potassico contenenti piombo, 54.
SCHROEDER H., Legge dei volumi, 54.
— Densità di composti organici solidi, 396.
SCHULTZ G., Costituzione dell'antracene, 169.
— Costituzione del fenantrene, 295.
— ED R. ANSCHÜTZ. Vedi *Anschütz e Schultz*.
— ED H. SCHMIDT. Vedi *Schmidt e Schultz*.
SCHULTZE E., Potere rotatorio dell'isocolesterina, 170.
SCHULZ H., Comportamento degli acidi mono e difenilarsenico nell'organismo, 51.
— Idem dell'acido cacodilico, 51.
SCHUNCK E., Indagopurpurina, ed indirubina, 292.
SCHUNCK E., Porpora degli antichi, 293.
— ED H. ROEMER. Dell'α e β nitroalizzarina e β amidoalizzarina, 397.
— — Nitroalizzarina, 410.
SCHUTZENBERGER P., Osservazioni ad una nota di Wiedemann, 200.
— Azoturo di silicio, 412.
— ED A. DESTREM. Lievito di birra, 178, 180.
— — Sulla fermentazione alcoolica, 181.
— — Sopra un lavoro di B. Aronheim, 199.
SCHWARZENBACH V., Apparato a scuotimento, 195.
SECLIG E., Derivati dell'acido mucico, 423.
SELL W. I., Determinazione volumetrica del cromo, 289.
SELLA Q., Sul tungstato di didimio, 41.
SELMI F., Ricerca tossicologica dell'arsenico, ed osservazioni su di esso, 39.
— Acido solforico esente d'arsenico ed osservazioni riguardanti quest'ultimo, 40.
— Tossicologia chimica dell'arsenico, 431.
— Tossicologia chimica del fosforo, 437.
SEMLJANITZIN A. ED A. SAYTZEFF. Acido ossivalerianico per ossidazione dell'allildimetilcarbinol, 298.
SENDTNER R., Sali dell'uranile, 50.
— Azione dell'etere etilossalico sulla dimetilparafenilendiammina, 394.
SESTINI F., Sull'analisi fisico-chimica delle terre argillose, 57.
— Materie ulmiche dagli zuccheri, 141.
— Acido sacculmico, 240.
— Sacculmina, 355.
SIEGFRIELD L. ED H. ALBERT. Vedi *Albert e Siegfrield*.
SILVA R. D., Sintesi d'un difenilpropane. Dibenzile, 411.
SIMONIN L., Trattamento delle piriti di ferro e di rame, 181,
SKRAUP H. ZD. Prodotti di ossidazione di basi della china, 169, 302, 424.
— Composizione della cinconina, 302.
— Chinina, 307.
— Omocinconidina, 307.
— Costituzione delle basi della china, 424.
— E G. VORTMANN. Cinconidina, 299.
SMITH W., Dinaftili isomeri, 167.
— Loro densità di vapore, 173.

SMIT W, Azione del tricloruro d'antimonio e tetracloruro di stagno sulla naftalina ed altri idrocarburi aromatici, 403.
SOMMARUGA E. (VON)., Grandezza molecolare dell'indaco, 49.
— Azione dell' ammoniaca sui chinoni, 409,
SORET J. L., Spettri d'assorbimento di sostanze estratte dalla samarskite, 180.
— Fluorescenza dei sali de' metalli terrosi, 183.
— Spettri delle terre del gruppo dell'ittrio, 211.
SOROKINE B., Ossidazione del diallile e del glicol exilico che ne deriva, 198.
SPICA P., Sul cumofenol, 246.
— Sui solfacidi del cimene, 254.
— Acidi timolglicolici, 340.
— Sopra alcune sostanze alcaloidee che furono rinvenute nell'organismo animale durante vita, 492.
— Intorno all'azione dell'idrogeno nascente sui nitrili, 515.
SPIEGELBERG L, Acido nitro-, amido-, e bromosolfobenzolici, 300
— ED L. HEINZELMANN. Vedi *Heinzelmann e Spiegelberg*.
SPITZER F. V., Cloruro di canfora, 296.
— Canfene dalla canfora e sintesi dei suoi omologhi, 299.
— ED J. KACHLER. Vedi *Kachler e Spitzer*.
SPRING W., Non esistenza dell'acido pentationico, 305.
— Nuovi sali basici del solfuro di mercurio, 305.
STAEDEL W., Derivati dell'etane, 49.
— ED E. HAHN. Regolatore della pressione, 49.
STHAL K., L. LANDSBERG ED F. ENGELHORN. Acidi sorbico ed idrosorbico, 309.
STAHLSCHMIDT C., Acido poliporico, 50.
STENHOUSE J. E C. GROVES. Gardenina, 293, 315.
STELMAN J. M., Bernardinite, minerale di California, 396.
STRECKER W. ED E. LIPPMANN. Vedi *Lippmann e Strecker*.
STUECKEL C., Dafnetina, 53.
SUGIURA S. ED H. BACHER. Vanadato di magnesio, 294,
SUGIURA S. E C. F. CROSS. Periodato di bario, 162.
SULLIVAN C., Prodotti di trasformazione dell'amido, 420.

T

TANRET C., Alcali del granato, 183.
TASSINARI G., Acetil-α-naftol, 491.
TATARINOFF P., Azione della cianamide sul cloridrato di dimetilammina, 412.
TERREIL A., Analisi di frammenti metallici di sepolture peruviane, 199.
— Equivalente chimico dell' alluminio, 199.
— Determinazione dei punti di fusione dei corpi organici, 199.
TESTA A., Azione dell' idrato potassico sull'isoclorobutirrato d'etile, 377.
— ED L. BALBIANO. Vedi *Balbiano e Testa*.
TEXTOR O. ED L. GABBA. Vedi *Gabba e Textor*.
THAN (VON) C., Azione di alte temperature e del vapore di acido carbolico sui corpi organici, 304.
THOMAS J. W., Analisi di gas e costruzione degli apparecchi, 167.
THOMSEN J., Azione dei sali isomorfi sulle soluzioni soprasature ed esperienze sulle dette soluzioni, 166.
THOMSON G., Scomposizione per l'acqua dei prodotti di sostituzione degli acidi grassi inferiori, 310.
— ED E. J. MILLS. Vedi *Mills e Thomson*.
THORPE T. E., Eptane del pinus sabiniana, 289, 304.
THOY C. M, Acque potabili, 162.
TIEMANN F. ED F. BAUMANN. Vedi *Baumann e Tiemann*.
— ED E. HELKENBERG. Aldeidi della orcina e derivati, 410.
— E C. L. REIMER. Umbelliferone e derivati, 409.
TILDEN A. W., Terpene e terpinol, 289.
— Azione dell'acido cloridrico sui terpeni, 424.
— ED H. ARMSTRONG. Vedi *Armstrong e Tilden*.

TOENNIES P., Azione del cloruro di nitrosile sugli idrocarburi non saturi, 55.
TOLLENS B. ED E. DIECK. Vedi *Dieck e Tollens.*
TOMSEY W., Sul volume dei liquidi al loro punto di ebollizione, 291.
TORPE T. E., Distillazione frazionata, 292.
TRÉCUL A., Su alcune specie aerobiose ed anaerobiose e classificazione, 176.
— Risposta a Pasteur, 177, 178, 178 (bis).
— Risposta a Van Tieghem sull'origine delle amilobacterie, 189.
— Clorofilla cristallizzata, 413.
— Risposta a Chevreull sulla clorofilla, 414.
TRIBE A. ED J. H. GLADSTONE. Vedi *Gladstone e Tribe.*
TROOST L., Nuove combinazioni dell'acido cloridrico con l'ammoniaca, 181.
— Solfidrati basici d'ammoniaca, 187.
— Distillazione di un liquido eterogeneo, 206.
— La diffusione nello studio dei fenomeni di dissociazione, 206.
— Densità di vapore di sostanze organiche bollenti a temperatura elevata, 208.
— Sulla tensione massima e la densità di vapore dell'alizarina, 219.
TRUCHOT P., Apparecchi di Lavoisier, 183.
TSCHAPLOWITZ F., Nuovo volumenometro, 194.
— Apparato per la determinazione delle sostanze grasse, 194.
TSCHERNIAK J. E TH. NORTON. Vedi *Norton e Tschernïak.*

U

URBAIN V. E RENOUL. Combinazione dell'allumina coll'acido carbonico, 185.
URECH F., Azione del carbonato potassico sull'aldeide isobutirica, 55.

V

VALENTE L., Sull'essenza di canapa, 479.
— Sulla pretesa sintesi del glucosio del Prof. S. Zinno, 540.
— E S. CANNIZZARO. Vedi *Cannizzaro e Valente.*
VALENTE L. E G. CARNELUTTI. Vedi *Carnelutti e Valente.*
VAN TIEGEM PH., Formazione della cellulosa, 178,
VARENNE L., Combinazione dell'acido cromico col fluoruro di potassio, 208.
— Ossidi metallici cristallizzati per mezzo del cianuro di potassio, 208.
WERIGO A. E P. MELIKOFF. Acidi monoclorolattico e bicloropropionico dal glicerico, 55.
VIEILLE E SARRAU P., Vedi *Sarrau e Vieille.*
VILLIERS A., Analisi di un miele d'Etiopia, 179.
VINCENT C., Presenza dei nitrili nei prodotti della decomposizione pirogenata di vinacce di barbabietole, 199, 203, 413.
— E DELACHANAL. Densità e coefficiente di dilatazione del cloruro di metile, 197.
VITALI D., Osservazioni critiche sulle macchie sanguigne, 213, 261.
VOLHARD J., Separazione e determinazione del manganese, 304.
VORTMANN G. ED E. LIPPMANN. Vedi *Lippmann e Vortmann.*
— E Z. H. SKRAUP. Vedi *Skraup e Vortmann.*

W

WAAGE P. Ebullioscopo, 194.
WAGNER A., Formazione del protossido d'azoto, 196.
— Presenza dell'ossido di carbonio nella riduzione del biossido di carbonio mercè il sottossido di zinco portato al rosso, 196.
WAGNER G., Corrispondenza da Pietroburgo, 403, 406, 410.
WALLACH O. ED O BISCHOF. Scissione dell'acido bicloroacrilico, 52.
— ED H. BLEIPTREU. Tiocomposti organici, 422.
— E P. PIRATH. Tioamidi della serie ossalica, 422.
WARINGTON R., Determinazione dell'acido nitrico, 290, 292.
— Nitrificazione, 291.
WASSERMANN M., Derivati del metileugenol, 187.
WATSON SMITH. Composti di naftalina e benzina con tricloruro d'antimonio, 289.

WATSON W. H., Effetti dell'alcool sulla saliva ed altri liquidi digestivi, 292.
WEIDEL H., Berberina, 173.
WEIGERT E., Determinazione dell'acido acetico nel vino, 192.
WEIN E., Soprafosfati, 304.
— L. RÖSCH ED J. LEHMAUN. Soprafosfati del commercio, 304.
WESELSKY P. ED R. BENEDIKT. Azofenoli, 297.
WIDMANN O., Azione del cloro sul cloruro dell'acido naftalin-β-sulfonico e sopra una nuova tricloronaftalina, 408.
— Acido dicloronaftalin - β - sulfonico, 408.
WIEBE H. F., Relazione tra il punto di ebollizione ed il punto di fusione delle sostanze solide, 403.
WILL H. ED A. LAUBENHEIMER. Glucoside del seme di mostarda bianca, 305.
WILLGERODT C. Azione della potassa alcoolica sull'α-dinitroclorobenzina, 403.
— Azione di sostanze basiche sull'α-dinitroclorobenzina sciolta nel solfuro di carbonio, 403.
WILLM E., Presenza del mercurio nelle acque minerali di Saint-Nectaire, 185.
— Minerali d'Auvergne, 196.
WILLS W. L., Peso atomico del tellurio, 294.
WILLOTTE H., Saggio sulla legge di Dulong e Petit. Caso dei gas perfetti, 212.
WITT N. O., Materie coloranti derivate dai diazocomposti, 166.
— Azoderivati della difenilammina e della difenilnitrosoamina, 170.
— Nuova classe di materie coloranti, 290, 406.
WITZ G., Agenti chimici nella impressione in nero d'anilina, 184.
WOLFF E., Analisi spettrale quantitativa, 189.
— Separazione dei corpi grassi dal sapone, 196.
WOLFF W. ED O. DOEBNER. Vedi *Doebner e Wolff*.
WOLFRAM G., Acido perbromico, 303.
WRIGHT A. ED A. P. LUFF. Alcaloidi dell'aconito del Giappone, 290.
WRIGHT A. ED A. P. LUFF. Alcaloidi del Veratrum, 291.
— ED E. H. RENNIE. Ricerche chimico dinamiche, 291.
WRIGHT L. T., Acidi dell'azoto tra i prodotti della combustione del gas illuminante e dell'idrogeno, 161.
WROBLEWSKY E., Scrittura delle formole di struttura, 54.
WURSTER C., Derivati metilici della parafenilendiamina, 393.
— Nitrodimetilanilina, 394.
— ED R. FITTIG. Vedi *Fittig e Wurster*.
WURTZ A., Costituzione della materia allo stato gassoso, 139.
— Basi derivati dall'aldol ammonico, 184.
— Idrato di clorale, 206.
— Risposta a Berthelot, 207, 210.
— Risposta a Sainte Claire Deville, 414.
— Risposta sull'idruro di rame, 414.
— ED E. BOUCHUT Fermento digestivo del Carica papaya, 210,
WYNTER BLYTH A., Composizione del latte di vacca, 292.

Z

ZANDER O., Acidi amidodisolfobenzolici, 303.
ZEIDLER F. ED O. ZEIDLER. Vedi *Zeidler O. ed F. Zeidler*.
ZEIDLER O. ED F. ZEIDLER. Azione dei mezzi ossidanti sugli idrocarburi della serie $C_{18}H_{24}$, 299.
ZEISEL S. ED A. LIEBEN. Vedi *Lieben e Zeisel*.
ZIMMERMANN C., Separazione dei metalli pesanti del gruppo del solfuro ammonico, 303.
— ED S. GABRIEL. Vedi *Gabriel e Zimmermann*.
ZINCKE TH., Ricerche sui corpi della serie dell'idrobenzoina e dello stilbene, 303.
— Isomeria tra idro- ed isoidrobenzoina. Isomeria fisica, 303.
— ED A. BREUER. Vedi *Breuer e Zincke*.
ZÜBLIN H., Sintesi dell' acido isosuccinico, 424.

INDICE DELLE MATERIE

A

Abietene. Identità coll'eptane, 289.

Acciajo. Sul proc. Bessemer, 53; gas racchiusi, 53; rapporti tra la sua comp. chimica e le proprietà meccaniche, 199, 200.

Acetanilide. Derivato dell'isotiacetanilide, 422.

Acetati. Zincico, 51; di iodio e di cloro 51, 199.

Aceto. Ricerca dell'ac. solforico, 475.

Acetofenone. Azione delle diamine aromatiche, 407.

Acetonammina. Metil- e dimetildiacetonammine, 297; ossidazione della di- e tri-acetonammina, 303; cromati della triacetonammina, 303.

Acetone. Azione dell' essabromoacetone sull'urea, 55; solfocianato ammonico ed acetone monoclorurato, 180; azione del fluoruro di boro, 205; azione delle metilammine, 297.

Acetoni. Nuovo modo di formazione, 175; fenildurilcarbonile 184; durene dicarbonildifenilo, 184; metiloctilacetone, 311; metildieptilcarbinchetone, 312; sintesi di ossichetoni, 403; metilbenzoile, 421.

Acidi. Ac. dall'essenza di camomilla romana, 47; sui prodotti d'addizione dei non saturi, 49; influenza della isomeria di alcoli e di acidi sulla formazione di eteri composti, 50, 299; dall'ossidazione della chinina, 54; punti di ebollizione degli eteri degli ossiacidi, 55; ammidoacidi e furfurol, 68; acidi tetrico, ossitetrico, loro omologhi e relazione coi radicali succinile, malile ecc., 177, 179; azione sopra i sali senza l'intervento di solventi, 185; spostamento reciproco tra gli acidi deboli, 200; decomposizione degl'idracidi coi metalli, 201; acidi derivati distillando gli acidi bruti provenienti dalla saponificazione dei corpi grassi neutri, 207; acidi ossigenati dello zolfo, 210; punti d'ebollizione degli eteri degli ossiacidi, 297; acidi non saturi, 308; azione dell' acqua sui prodotti di sostituzione alogenici degli acidi grassi inferiori, 310; funzione doppia alcole-aldeidica di taluni acidi organici, 418; acidi solforati che si generano introducendo nell'organismo la *bromo-* e la *cloro-* benzina 42.

Acido acetico. Funzione dell'acido acetico anidro, 183; etere nitroacetico, 185; det. nel vino, 192; trasformazione in glicolico, 212; azione dell'acqua sul cloroderivato, 110, acetato glicerico neutro, 311; prodotti d'addizione con Br ed HBr, 403; prodotti d' addiz. con Br ed HCl e potere assorbente per HCl ed HBr, 403; azione del Br, 404.

Acido acetilbenzoico, 122.
— acrilico. Azione degli alcali sul bicloracrilico, 52; bicloroderiv. dall'acido mucoclorico, 403; sugli acidi acrilici disostituiti, 403.
— alfatoluico. Bicloroderivato, 401; comportamento nell'organismo, 402.
— ammidobenzoico. Azione del furfurol, 68; azione dell'elicina, 471.
— ammidocuminico. Azione della barite, 280; azione dell'elicina, 471.
— ammidodimetilacetico, 303.
— ammidodimetilpropionico, 303.
— ammidosalicilico. Azione del furfurol, 71; azione dell'elicina, 472.
Acido angelico. Suoi eteri nell'essenza di camomilla, 47, 170, 314; costituzione, 48; nuovo isomero, 184, 183, 187.
— antimonioso. In un prodotto. Vesuviano, 44.
— arsenico. Determinazione, 194.
— arzelaico, 293, 305.
— atranorico. Nello stereocaulon vesuvianum, 157.
— atrolattico, 48.
— atropico. Studi, 48; derivati, 407.
— benzilmalonico, 404.
— benzilmetilglicolico, 406.
— benzoico. Sintesi dell'isatina dall'acido ortonitrobenzoico, 172; acido solfoaminbenzoico e derivati, 175; solfobenzoico, 175; solubilità, 197, 419; acido ortobromobenzoico, 303; acido nitrossibenzoico, 393; diossiderivato, 410; V. acido *ammidobenzoico*.
— benzolsolforico. V. *benzina*.
— berberonico, 173.
— bilico, 422.
— bromico. Riconoscimento, 201.
— bromidrico. Sul vapore dell'idrato, 400
— bromofenilmercapturico, 406.
— butirrico. Cloroidrossilderivato, 51; derivati dell'ac. β-clorobutirrico, 137, acido β-amidobutirrico, 139; acido β-anilobutirrico, 146; eteri metilici del suo gruppo, 172; amido-α-derivati 181; derivato dell'acido metilossibutirrico, 182; azione dell'acqua sui derivati alogeni, 314. V. acido *isobutirrico*.
— cacodilico. Azione fisiologica, 51.
— canforico. Azione dei disidratanti 171, 302; trasformazione in canfora, 184; preparazione, 280.
— caprinico. Acido dibromocaprinico, 56.
— capronico. Derivati alogenici, 309.
— carbonico. Assorbimento di CO_2 nell'acqua, 119; nell'aria, 183; determinazione allo stato gassoso, 196; sulla sua necessità nella vita delle piante con clorofilla, 404; esplosione di CO_2 in una miniera di carbon fossile, 413.
— carbossitartronico, 393.
— carvacrolglicolico, 345.
— chinico. Studii, 313.
— cianidrico. Polimero solido, 207; azione sull'aldeidato ammonico, 312.
— cianurico. Suoi isomeri, 55.
— cinconinico, 53, 169
— cinnamico. Prodotti d'addizione, 48. V. *ac. idrocinnamico*.
— citraconico. Bromoderivato, 180; eliminazione del bromo dal bromoderivato, 209, 419.
— clorico. Riconoscimento, 201.
— cloridrico. Sul vapore dell'idrato, 400.
— clorostannico, 292.
— colico. Prodotto d'osssidaz., 422.
— cromico. Cromati cristallizzati, 180, 200; riconoscimento dei cromati e dell'acido cromico libero, 190; composto col KFl, 208.
— crotonico, 377.
— cuminico. Nitroderiv., 52; amidoderiv. e furfurol, 71; studi cristallograf., 81; ossiderivato, 174; ammidoriv. ed elicina, 471.
— cumofenolglicolico, 248.
— desossalico, 395.
— dibutillattico. Studi, 373.
— dicarbopiridenico. Dalla chinolina, 404.
— dieptilico, 312.
— dietilmalonico, 404.
— difenico. Studii, 169, 295.

Acido difenilencarbonico, 307.
— difenilenchetoncarbonico, 307.
— digallico, 6, 52.
— dillattammidico, 312.
— dimetilacetico. Ammidoderivato, 303.
— dimetilacrilico, 184, 185, 187.
— dimetilbarbiturico. Sintesi, 175.
— dimetilparafenilendiamminossammico. 304.
— dimetilpropionico. Derivati ammidati, 303.
— diossibenzoico, 410.
— eptilacetico, 311.
— etilcrotonico. Studii, 308.
— etildiacetico. Nell'urina, 50.
— etilidendisolforico, 37.
— etilmalonico, 404.
— etilsantonoso, 42.
— ettico, 177; studi, 179.
— exerinico, 309.
— exico, 177, 179.
— fenaceturico, 402.
— fenilacetico. V. *Ac. alfatoluico.*
— fenilarsinico. Az. fisiologica, 51.
— fenilcinnamico. Sintesi dell'ossiderivato, 481.
— fenilglicerinico, 395.
— fenilgliossilico. Studii, 400; ammidi, 401.
— fenilmercapturico. Bromoderivato, 403.
— fenilpropionico. Comportamento nell'organismo, 402.
— formico. Eteri dell' ac. formico tribasico, 53; etere metilico, 178; sul vapore dell'idrato, 409; sale ammonico, 408; azione di ossido di rame ammoniacale, 419.
— fosforico. Nel guano di pesci, 193; comp. colla litina, 195; acido fosforico solubile nei soprafosfati, 304; diverse sue forme nelle sost. nervose, 413; separazione dall' Al e dal Fe, 413. V. anco *Fosfati.*
— ftalico. Ossiderivati, 406.
— fumarico. Studi, 47.
— gallico, 6.
— gardenico, 293, 315.
— glicerico. Az. di PCl_5 55.
Acido glicirrizico, 298.
— glicolico. Acqua contenuta nel sale calcico, 175; dal tartrico, 204; dall'acetico, 212; preparazione, 310.
— gliossilico, 170, 303.
— idroatropico. Derivati, 48.
— idrocinnamico. Ammidoderivati, 48, 311; nella digestione pancreatica, 53; dinitroderivati, 399; ammidonitroderivati, 399.
— idroetilcrotonico. 308.
— idrogardenico, 293, 315.
— idrosantonico. Az. del $PhBr_3$, 460.
— idrosorbico, 302.
— idrossivalerianico, 298, 314.
— immidodimetilaceticodimetilpropionico, 303.
— insolinico, 422.
— iposolforoso. Determinazione degl'iposolfiti, 190.
— ippurico. Eteri butilici, 257.
— isoangelico. Vedi *ac. angelico.*
— isoatropico, 48.
— isobutirrico. Etere nell'essenza di camomilla, 47; derivati alogenici, 310; azione dell'acqua sui deriv. alogenici, 311, 373; potassa ed isoclorobutirrato d' etile, 377.
— isodifenico. Costituzione, 54.
— isoexico, 177, 179.
— isooctoico, 163.
— isoossiexico, 179.
— isosantonoso, 42.
— isosuccinico, 424.
— jodico. Riconoscimento, 201.
— lapacico. Studii cristallografici, 80.
— lattico. Monoclorderivato dal glicerico, 55.
— levulinico. Ossidazione, 172.
— maleico. Studii, 47; metabromoderiv. dal succinico, 172.
— malonico. Derivati urici, 176; derivati organici mono- e bisostituiti, 404.
— metacrilico. Studii, 310, 373.
— metilacetilacetico. Azione di HCy ed HCl sull'etere, 405.
— metilcrotonico. Relazioni coll'angelico, 170.
— metileugetinico, 187.

Acido metilossibutirrico. Studi, 182.
— miristico. Studi, 72.
— miristolico, 75.
— monocloromonobromanilico, 52.
— mucico. Derivati, 433.
— mucoclorico, 403.
— naftionico. Az. di furfurol, 71.
— nicotinico, 296.
— nitrico. Azione dell'idrogeno nascente od occluso, 166; determinazione dei nitrati in soluz. molto diluite, 194; determ. allo stato di ossido nitrico, 290; determinaz. coll'indaco, 292; azione dei nitrati metallici sull'ac. nitrico monoidrato, 411, 412.
— nitroso. Determinazione, 195.
— nonilico. Sul normale, 311.
— opianico. Studi, 187.
— ossalico. Az. sui clorati, bromati, iodati, 201; azione di ossido di rame ammoniacale, 419; tioammidi della sua serie, 422.
— ossiadipinico. Dal metilacetilacetico, 405.
— ossibenzoico. Nitroderivato, 393, ossiderivato, 410.
— ossicuminico. Dall'isocimene, 174.
— ossiexico, 179.
— ossifenilcinnamico. Sintesi, 481.
— ossiftalico, 403.
— ossimesitilenico, 399.
— ossimetiltoluico, 517; ac. dibromoossimetiltoluico, 239; nitroderivato, 517.
— ossiparaxilico, 174.
— ossipentico, 179.
— ossipropilbenzoico. Nitroderivato, 235; ossidazione, 422.
— ossitereftalico, 406.
— ossitetrico, 179.
— ossitoluico. Isomeri, 406.
— ossivalerianico, 298, 314.
— palmitico. Suo isomero, 311.
— parabanico. Costituzione, 40; azione dell'urea, 417.
— parasantonico. Potere rotatorio di esso e dei suoi eteri, 534.
— pentationico, 305, 314.
Acido pentico, 177, 179.
— perbromico, 303.
— picrico. Sale di litio, 422.
— pimelico, 305.
— piperonilico. Az. riducente sul nitroderivato, 306.
— pirogallico. Az. del biossido d'azoto sul pirogallato potassico, 206.
— piroracemico. V. ac. *piruvico*.
— piroterebico, 310, 314.
— piruvico. Dal tartrico, 204; studii, 295.
— poliporico, 50.
— propilbenzoico. Ac. nitroossimetilpropilbenzoico, 235; ossiderivato, 422.
— propionico. Bicloroderiv. dal glicerico, 55; eteri metilici, 172; az. dell'acqua sui derivati alogeni, 311; ac. α-immidopropionico, 312.
— protocatechico. Az. dell'anidride nitrosa, 393.
— pseudourico, 202.
— roccellico. Nei licheni, 306.
— sacculmico, 125, 240, 356.
— sacculmoso, 356.
— salicilico. Nitroderivati, 47, 304; ammidoderiv. e furfurol, 71; solubilità, 197, 419; ammidoderiv. ed elicina, 472.
— santonico. Az. del PCl_5, 459; potere rotatorio di esso e dei derivati, 530.
— santonoso, 41.
— silicico. Ricerche termiche sul suo etere, 184, 417.
— solfamminmesitilenico, 399.
— solfamminbenzoico. Studi, 175.
— solfobenzoico. Studi, 175.
— solfoparatoluico, 400.
— solforico. Privo d'arsenico, 40; decomp. elettrolitica, 42; az. dell' idrogeno nascente od occluso, 166; ac. solforico libero nel vino, 193, 403, 475; determinazione, 194; determ. nei solfati, 194; comportamento cogli acidi dell'azoto, 422; purificaz. per le ricerche chimico-legali, 432; ac. solforico negli aceti, 475.
— solforoso. Determinaz. dei solfiti, 190.
— sorbico, 309.

Acido sticerinico, 395.
— suberico, 293, 305.
— succinico Nello stereocaulon vesuvianum, 12; az. della glicerina, 58; ac. dibromosuccinico ed acqua, 172; nel succo fermentato di tartufo bianco, 304; studio termico, 411; ac. isosuccinico, 424.
— tartrico. Reaz. dell' ac. tartrico libero nel vino, 193; trasform. in acido glicolico e piruvico, 204; determinaz. nelle fecce di vino e nel tartaro di botti, 290;
— tartronico. Derivati urici, 176; dal desossalico, 395; dalla glicerina, 489.
— tereftalico. Bromoderivati, 400; ossiderivati, 406.
— tetrico. 177, 179.
— tiglinico. Eteri nell'essenza di camomilla, 47; studi, 47; costituz. 48.
— timolglicolico, 340.
— tolilsuccinammico, 171.
— toluico. Ac. dibromoossimetiltoluico, 239; studii, 400; ossiderivati, 406, 517.
— tropico, 48; derivati, 407.
— umbellico, 410.
— urico. Ac. pseudourico, 202.
— valerico. Ammido β-derivati, 181; ossiderivato, 298, 314.
— vesbico, 24.
Aconito. Alcaloidi dell'aconito del Giappone, 290.
Acqua. Acq. min. di Civillina, 43; acq. min. di Valgrande, 44; litio in quella di mare; 46, 185; analisi di quattro acque di Torino, 86, 115; purezza organica delle acque potabili, 162; dosam. delle sostanze organiche, 165, 206; decomposiz. mediante i metalloidi, 168; proprietà del sal marino in confronto a quelle dell' acqua di mare, 178; mercurio in quella di S. Nectaire, 185, 211; det. di piccole quantità di piombo nelle acque, 190; analisi dell'acqua, 192; determ. dell' acido nitroso, 195; sulle acque solfuree, 202; processo generale d'analisi di quelle minerali, 211; dosamento dell'azoto organico, 212; determinaz. dell'ac. nitrico, 292.
— ossigenata. Ricerche sperimentali, 49, 295, 296, 299; determinazione quantitativa, 191.
Albinismo vegetale. Studi, 161.
Albumina. Corpi santinici da essa, 53; natura di quelle dell'idrocele, 182; prodotti di putrefazione delle sost. albuminoidi, 402.
Alcaloidi. Delle chine, 53, 166, 169, 173, 297, 299, 302, 307, 315, 424; dall'alstonia constricta, 160; dal duboisia myoporoides, 151; dalla Sarracenia purpurea, 178; dal granato, 183; dall' aconito del Giappone, 290; del Veratrum, 291; dal latte, 292; artificiali, 406; alcaloidi formantisi nell' organismo animale durante vita, 492.
Alcannina, 383.
Alcool amilico. Studi sul destrogiro, 198; secondario, 207.
— butilico. Az. del Zn Cl_2 sul normale, 209.
— diisobutilico. Studi, 163.
— eptilico Nell'essenza di camomilla, 47.
— etilico. Dal banano, 177, 179; limite di separaz. dell' acqua colla distillazione, 184; effetti sulla saliva ed altri liquidi digestivi, 292; nella putrefazione dei tessuti animali, 411; ossidazione coll'ossido di rame ammoniacale, 415. Vedi *Fermentazioni*.
— ftalico, 402.
— metilico. Preparazione, 178; dosamento nei metileni commerciali, 178, 415.
Alcooli. Influenza dell'isomeria degli alcoli e degli acidi sulla formazione degli eteri composti, 50, 299; prodotti della loro distillazione, 183; formaz. per l'az. dell' acqua sui composti aloidi dei radicali alcolici, 297; diagnosi degli alcoli grassi, 400; funzione alcolica di diversi acidi organici, 418.
Aldeide. Nitrili dell' aldeidato ammonico, 312.
— crotonica, 396.
— cuminica. Nitroderiv., 52.
— isobutirica. Az. del carbonato potassico, 55.
— orcilica. 410.
— propionica. Disidratazione, 396.
— solfobenzoica, 422,
— valerica. Az. dell'anilina, 52.

Aldeidi. Az. dell'anidride butirrica sulle aromatiche, 164; su quella crotonica e i suoi omologhi, 396; funz. aldeidica di diversi acidi organici, 418.
Aldol. Basi derivanti dall'aldol ammonico, 184, 186.
Alizarina. Metilderivato, 170; derivati nitrati, 185, 397, 410, spettri d'assorbimento di essa e dei suoi derivati, 186; tensione massima e densità di vapore, 210; ac. alizarinsolforico, 396; β-amidoalizarina, 397.
Allilammina. Triallilammina e ioduro di tetrallilammonio, 201.
Allilanilina. Az. dell'ossido di piombo, 174.
Allildietilcarbinol, 296.
Allildimetilcarbinol. Ossidazione, 298.
Allildipropilcarbinol, 296.
Allile. IC_3H_5 e bromuro di mercurio, 182.
Alluminio. Comport. delle sue soluzioni alcaline con l'H_2S, 52; fosfuro, 54; combin. con l'ac. carbonico, 186; separazione dal manganese, 192, 194, 202; equivalente chimico, 199; sesquisolfati, 200; ossido di alluminio e K_2CO_3, 290; nitrato ed acido nitrico fum., 412; separaz. dell'ac. fosforico, 413.
Allossantina, 176.
Alloxana. Sintesi dei derivati urici della sua serie, 176, 199.
Alstonina, 160.
Amalgame, 177, 199; a. alcaline, 185, 188, 210.
Amido. Az. della diastasi, della saliva, ecc., 176, 198; modificazione delle propr. fisiche, 182; sui composti che forma col jodio, 193; trasformaz. in glucoso per l'azione dell'acqua fredda, 196; studi, 293, 305, 420.
Amidofenol. V. *Fenol.*
Amilammina. Az. del furfurol, 68.
Amile. Stannoamili, 203.
Amilene. Az. del cloruro di nitrosile, 54.
Amilidenanilina, 52.
Amilobacterie. Origine, 180.
Amiloidi materie. Nell'uovo, 183; formaz. di una speciale, 183.
Ammi visnaga. Studi, 210.
Ammidi. Toluilsuccinimmide, 51, 171; miristammide, 74; a. dell'ac. β-ammidobutirrico, 137; immidofenilnaftile, 172; metilossibutirrica, 182; canferica, 302; tioammidi, 302; fenillattimmide, 311; am. degli acidi timolglicolici, 345, 347; α-toluiche e tereftaliche sostituite, 400; fenilgliossiliche, 401; tioammidi della serie ossalica, 422.
Ammidine. Studi, 302.
Ammidoidrocarbostirile, 399.
Ammidometilenpirocatechina, 306
Ammidopropionitrile, 312.
Ammine. Azione del furfurol sulle aromatiche, 69; diammine terziarie nell'industria di metilanilina, 406.
Ammonio. Az. degl'ipocloriti ed ipobromiti sul carbammato, 159; nuove comb. dell'acido cloridrico con l'ammoniaca, 181; dissociazione del solfuro, 187, 188, 206; densità di vapore del bisolfidrato, 187, 204; sui solfidrati basici d'ammonio, 187; composti cogli idracidi, 211; suoi sali nell'ozonizzazione dell'aria, 314; decomposiz. del formiato, 408; nitrato ed acido nitrico monoidrato, 411; cal. di formaz di NH_3, 413.
Analisi. V. *Chimica analisi ed Elementare analisi.*
Andesite, 38.
Anestesia. Az_2O e ossigeno sotto pressione, 205.
Angelici composti. Olio di senape, 409.
Anidride azotosa. V. *Azoto.*
— canforica, 281.
— ftalica. Az. sulla naftalina, 188.
Anidridi. Loro funzione chimica, 183.
Anilina. Amilidenanilina, 52; comp. coi cloruri di Co e di Ni, 53; azione del furfurol, 61; nitroaniline e furfurol, 62; miristanilide, 75, az. sull'etere β-clorobutirrico, 140; allilanilina ed ossido di piombo, 174; sulla generaz. del nero d'anilina, 180; impressione in nero d'anilina, 184; mat. coloranti che ne deriv., 199, 292; calore di formaz., 293; cloro- e cloronitraniline, 296; nitrodimetilanilina, 394; sopra un residuo d'anilina, 403; diammi-

ne terziarie nell'industria della metilanilina, 406; az. del cloruro di clorobenzile, 408; derivati dell'isotiacetanilide, 422; nuovi sali, 422.
Anisol. Metanitroderivato ed NH_3, 54.
Antemol. Nell'es.. di camomilla, 47.
Anticloro, 173.
Antimonio. Ac. antimonioso in un prodotto Vesuviano, 44; leghe di piombo ed antimonio, 188; separaz. dall'arsenico, 192; az. dell'ac. clorosolforico sul cloruro 296; peso atomico, 422.
Antracene. Comp. antracenici della sesie crisazinica, 55; studi sui solfoderivati, 55, 398; costituzione, 169.
Antrachinone. Metilossiantrachinone, 170; ac. antrachinondisolforico, 397.
Antrarufina. Derivati, 55.
Antrol, 398.
Apparecchi. V. *Chimici apparecchi.*
Arancio. Studi, 265.
Ardesia. Composizione, 210.
Argento. Fosfuro, 54; assaggio rapido delle leghe, 190.
Aria. Dosam. delle mat. organiche, 166; ac. carbonico in esso 185; ozonizzazione col fosforo amorfo, 314.
Aromatici composti. Formole di struttura, 54. V. *Benzina.*
Arsenico. Ricerche tossicologiche, 39, 40, 431; az. fisiologica dei suoi composti organici, 51; separaz. dall'antimonio, 192.
Asparagina. Az. del furfurol, 71; sulla sua fermentazione, 198.
Atomici pesi. V. *Chimiche teorie.*
Atropina. A. artificiale, 406; studii, 425.
Aurina. Studii, 165, 182, 292, 295.
Azocomposti. V. *Composti*, 169, 173, 175.
Azofeniletile, 305.
Azoto. Deter. nei composti organici, Vedi *Elem. analisi*; suoi composti nei prodotti di combustione del gas luce e dell'idrogeno, 161; anidride azotosa, 173; formaz. del protossido nella decomp. del sal nitro al rosso, 193; det. negl'ingrassi, 201; protossido come anestesico, 202; azione del biossido sul pirogallato potassico, 206; assorbimento del biossido coi protosali di ferro, 209; dosamento nelle acque, 212; prodotti di sostituz. del cloruro, 405; az. del biossido sul ferro passivo, 413; suoi acidi ed acido solforico, 422.
Azotometro, 193.
Azulmina, 207.

B

Bacterie Orig. delle amilobacterie, 180; b. comune, 198.
Banano. Studi, 177, 179.
Barbabietole. Nitrili nei prodotti pirogenati delle vinacce di barbabietole, 199, 206; calcinaz. delle vinacce, 413; fermentazione nell' estraz. del succo zuccherino, 421.
Bario. Periodato, 162; az. del gas cloro sull'idrato, 172, 392; cromato cristallizzato, 180, 209; dall'amalgama, 404.
Basi. Sulla nuova base $C_{19}H_{18}N_2$, 408.
Benzidina. Az. del furfurol, 66; suo isomero, 175.
Benzilamine, 515.
Benzile. Azione del cloruro di clorobenzile sull'anilina, 408. V. *Dibenzile.*
Benzilidene. Solfuro, 422.
Benzina. Nitrotri (1.2.3) bromobenzina, 1, nitrobi (1.3) iodobenzina, 2; binitroiodobenzina, 3; isomeria dei derivati, 47; formole di struttura dei derivati, 54; azobenzol e furfurol, 68; butenilbenzine, 164; azobenzolfloroglucina, 169; az. di CH_3Cl e Al_2Cl_6, 171; ac benzotrisolforico ed alcali, 173; azobenzolnaftilammina, 173; az. di HCl sull'idroazobenzina, 175; azione di etilene e Al_2Cl_6, 202; composti con cloruri d'antimonio, 289; az. di H_2S sulle cloronitrobenzine trisostituite, 298; acidi solfobenzolici sostituiti, 300, 301, 303; bromossilderivati, 305; ac. fluobenzolsolfonico, 397; sulla temperatura di fusione dei composti benzolsulfonici sostituiti, 397; potassa alcoolica ed α-dinitroclorobenzina, 405; sostanze basiche ed α-dinitroclorobenzina in pres. di CS_2, 405; azione sui cloruri di propilene, di allile, di etilene, ecc. in presenza di Al_2Cl_6, 411; diamilbenzina, 416; benzinetilene dibromurato e Al_2Cl_6, 420; ossidaz. dell'etilbenzina, 421; sintesi dell'etilbenzina dalla ben-

zina, 421; az. del cloruro dell' acido fenilacetico in pres. di Al_2Cl_6, 423; cloro e bromobenzina nell'organismo, 423.
Benzoile. PCl_5 e cianuro di benzoile, 400; metilbenzoile, 421.
Benzonitrile. Azione dell'idrogeno nascente, 513.
Berberina, 173.
Bernardinite, 396.
Betulina, 50.
Biguanide, 405.
Bilancia. Apparecchio per spostare il cavaliere, 194
Bismuto. Az. di HCl acquoso sull'ossido, 290.
Biuret. Az. degl' ipocloriti ed ipobromiti, 159.
Borace. V. *Sodio*.
Boracetone, 203.
Borneol. Canf. di borneo, 199; isomeri, 204; studii, 298; canfene da esso, 316.
Boro. Ricerche, 40; idruro, 161.
Bromati. Riconoscimento, 201.
Bromo. Az. sullo zolfo, 159; affinità relativa e spostamenti reciproci coll' ossigeno, 200; separazione da Cl e I e dosamento, 201; acido perbromico, 303.
Bromodicloridrina. Idrato, 416.
Burro. Analisi, 190, 190; determ. dei corpi estranei, 192, 194.
Butenilbenzina. Studi, 164.
Butenilanetol, 164.
Butenilcinnamene, 164.
Butenilfenoli, 164.
Butilammina. Diisobutilammina, 407; tributilammina, 407.
Butile. Derivati del diisobutile, 163; stanno-butile, 203; ippurati, 257; ioduro di butile terziario ed isobutile, 296.
Butilene. Composti butilenici dall' acido angelico e dal tiglinico, 48; dall'alcoole butilico normale, 209; isobutilene e ioduro di butile terziario, 296.
Butilidrofenilbetaina, 147.

C

Cadmio. Fosfuro, 54; det. quantitativa, 404.
Calcimetro, 193.
Calcio. Tungstati, 41; periodato, 162.
Caliatur (Legno di). mat. colorante, 51.
Calorimetro, 404.
Camomilla. Sull'essenza, 47.
Canapa. Sulla sua essenza, 479.
Canfene. Dalla canfora, 299; dal borneol e dalla canfora, 316.
Canfolene, 171.
Canfora. Dall'acido canforico, 184; C. di Borneo, 199; isomeri d l borneel, 204; derivati, 280; cloruro di canfora, 296; studii sul suo gruppo, 298, 302, 316, 317, 362; canfene da essa, 299, 316; az. del cloruro di zinco sulla bromocanfora, 317; ac. nitrico e bromocafora, 324; costituz. della bromocanfora, 332; amidocanfora, 362.
Cantaridina, 397.
Caoutchina, 209.
Caoutchouc. Riproduzione, 415.
Caracina, 415.
Carbammati. Az. degl'ipocloriti ed ipobromiti su quello d'ammonio, 159.
Carboazol. Dall'olio di catrame, 472.
Carbonati. Az. di quelli alcalini fondenti sul platino, 196.
Carbone. Derivato della paraffina del carbone di terra, 52; formazione del carbon fossile, 185; formazione del carbone di terra, 186.
Carbonio. Affinità di H verso CO e verso O, 52; dosam. di piccole quantità, 165; az. di vapor d'acqua sul CO in presenza del filo di platino, 187; determinazione nella ghisa, 190; limiti di determinazione del CO, 194; CO nella riduzione di CO_2 con sottossido di zinco, 196; ricerche termiche sui composti di CO, 200; soluz. di CO nel Cu_2Cl_2, 204; CO come riducente, 292; ricerca e dosamento del solfuro, 485.
Carbotrifeniltriammina. Costituzione e sintesi, 53.
Carica papaya. Suo fermento digestivo, 210.
Carminafta, 198.
Carne. Uso del borace per la sua conservazione, 176.
Carta. Composizione di varie qualità di carbone da filtro, 193; studi su quella da filtro, 196.

Carvacrol. V. *Timol.*
Cellulosa. Formazione, 178; idrocellulosa, 188; trasformazione d'idrocellulosa in pirossili, 205; celluloso ordinario, 412; celluloso animale, 413.
Cerio. Diffusione, 37, 465; clorostannato, 200; tungstato, 225; nell'urina umana, 391.
Cerite. Studii, 179; diffusione dei suoi metalli, 465.
Cesio. Nell'urina umana, 391.
Cevadillina, 291.
Cevadina, 291.
Cerulignone. Costituzione, 424.
Chellina, 210.
Chimica. Termochimica, 412.
— analisi. Riduzione delle pesate nel vuoto, 49; analisi fisico-chimica delle terre argillose, 57; dei gas combustibili, 167; dei gas contenenti idrogeno fosforato, 181; sull'analisi minerale, 185; determinazione quantitativa d'un precipitato senza filtrazione, lavam., ecc. 189; analisi spettrale quantitativa, 189; acido delle meteoriti, 190; dei gas contenenti ossigeno libero, 191; nuovo metodo d'analisi quantitativa, 193; impiego di H_2S nell'analisi per via secca, 203, 418; separazione dei metalli pesanti del gruppo del solfuro ammonico, 305; metodo iodometrico, 418.
Chimiche reazioni. Condizioni che modificano l'equilibrio di certi sistemi chimici, 290; dissociazione d'un sale doppio idrato, 291; ricerche chimico-dinamiche, 291; sulla decomposizione dell'unità di Peso x effettuata da V. Meyer, 293.
Chimiche teorie. Sulla legge dei volumi, 54; costituzione della materia nello stato gassoso, 189; applicazione della teoria atomica di Gaudin a diversi minerali, 177; leggi di dissociazione, 184; sullo stato nascente, 185; costit. molecol. dei liquidi, 187; legge di Dulong e Petit, 212; natura della coesione, 296; isomeria fisica, 303; costituzione chimica in rapporto alla densità ed al potere di propagare la luce che hanno i corpi, 313; fissazione dei pesi atomici, 406.
Chimici apparecchi. Stufa per determinare i punti di fusione, 14; buretta per l'analisi volumetrica, 42; per regolare la variazione della pressione, 49; per l'analisi dei gas, 157; sostegno da spettroscopii, 170; apparecchio di Lavoisier, 183; per determinare la solubilità, 191; calcimetro ed azotomento, 191; per determ. le sostanze grasse, 194; per spostare il cavaliere nelle bilance, 194; apparato a scotimento, 195; ozonizzatore, 303; calorimetro a ghiaccio di Bunsen, 404.
Chimico-legali ricerche. Dell'arsenico, 39, 40, 431; idrogeno solforato come reagente, 169; sulle macchie di sangue, 213, 261; tossicologia dell'alcole, 411; sull'atropina, 425; sul fosforo, 437; alcaloidi che si formano nell'organismo animale durante vita, 492.
China. V. *Alcaloidi.*
Chinammina, 297, 306.
Chinide. Tetracetato, 313.
Chinidina. Ossidazione, 166; solfato, 173.
Chinidrone. Studii, 314.
Chinina. Ossidazione, 54, 166, 169, 307, 424; costituzione, 424.
Chinolina. Derivati, 174; sintesi, 174; ossidazione, 404, 409.
Chinone. Biclorobibromoderivato, 52; ac. monocloromonobromanilico, 52; studii, 313.
Chinoni. Azione dei composti zinco-organici, 292; azione dell'ammoniaca, 409.
Chitenina, 307.
Chrisantheum cinerariaefolium, 44, 202,
Cianammide. Azione sul cloridrato di dimetilammina, 412.
Cianogeno. Calore di formazione, 184; combinazione diretta con l'H e coi metalli, 203; idruro solido, 207.
Cianosolfito di potassio, 182.
Cianuri. V. *Nitrili* e i *metalli.*
Cimene. Isocimene, 173; solfacidi, 264.
Cinconidina. Ossidazione, 166; studii, 299; omocinconidina, 307.
Cinconina. Ossidazione, 53, 166, 169, 302; studi, 173, 302.
Cincotenina, 302.
Cincotina, 302.
Cinnamene. Butenilcinnamene, 164.

Cloral. Dissociazione dell' idrato, 178, 206, 207, 209, 210, 404, 414, 415.
Clorati. Riconoscimento, 201.
Cloro. Acetato, 51, 199; cloruro di iodio 166; anticloro, 173; affinità relativa e spostamento reciproco coll'ossigeno, 200; separazione da Br e I e dosamento, 201; sua densità a temperatura elevata, 208; cloro ed acqua ossigenata, 296; determ. nei grani e nelle piante, 413.
Clorofilla, 413, 414, 420.
Clorofillone, 420.
Cloroformio, Densità, 525.
Cobalto. Composti del cloruro colle basi del catrame, 53; studi, 174; amalgama, 177, 199; analisi spettrale quantitativamente, 189; determinaz. quantitativa, 192, 194, 195, 316.
Cobaltocianuri, 197.
Coesione. Studi, 296.
Colesterina. Studii, 169; isocolesterina, 170.
Collidina. Nell'olio di Dippel, 419.
Coloranti materie. Del legno di santalo e di caliatur, 51; nero di cromo sulla lana, 55; dal furfurol, 60; dal lithospermum crythrorhizon, 160; ricerche sulla tintura con rosanilina, 160; studii sull'aurina, 165; su quelle derivate dai diazocomposti, 166; nero d'anilina, 180, 184; spettri d'assorbimento di quelle deriv. dall'alizarina, 186; rosaniline, 197; dall'anilina, 199, 292; dalle toluidine metilate, 199; del Palmella cruenta, 207; drappi di lana tinti in nero-bleu per rimpiazzare i drappi bleu-indaco, 211; nuova classe di mat. coloranti, 290, 406; porpora degli antichi, 293; safranina, 293; dalla malvina, 294; dalle bacche di Rhamnius, 296; dalla dimetilfenilendiammina, 398; verde malachite, 405; su quelle del gruppo della rosanilina, 405.
Concinina. V. *Chinidina*.
Condrina, 171.
Conidies. Produz. da un Bacillus, 185.
Corna di cervo, 413.
Corpi. Relazione tra le proprietà fisiche dei solidi, 174, 405; costituzione molecolare dei liquidi, 187; distillaz. di un liquido eterogeneo, 206; volume dei liquidi al loro punto d'ebollizione dedotto dal volume del loro gas, 291; costituz. chimica dei corpi in rapporto alle propr. fisiche, 313; densità di vapore di quelli inorganici, 399, 424.
Cotoina, 305.
Cotonpolvere. Sulla sua decomposizione in vasi chiusi, 295; idrocelluloso in pirossili polverulenti, 205.
Cresol. Ftaleina dell'ortocresol e derivati, 170; sul paracresol, 405; az. del CCl_4, 408.
Crisazina, 55.
Crisene. Sintesi, 422.
Crisoazol, 55.
Crisofilla, 420.
Cristallizzazione. Nelle soluzioni saline soprasature, 166; su taluni punti di cristallogenia, 182.
Cristallografiche note. Su sostanze della serie aromatica, 40.
Cromati. Studii, 180, 200; nella generazione del nero d'anilina, 180; riconoscimento, 190.
Cromo. Nero di cromo sulla lana, 55; amalgama, 177, 199; nuovo met. di preparazione, 177, 199; sesquisolfati, 200; separaz. dal Fe e Mn, 202; composto di ac. cromico e FlK, 208; dosam. volumetrico, 289.
Cumene. Pseudocumene dalla benzina, 171; metilazione, 173; pseudocumene dal toluene, 200; derivati, 246.
Cumofenol. Studi, 246, nuovo cumofenol, 279.
Cuscamidina, 315.
Cuscamina, 315.
Curare. Nuovo, 411; origine delle propr. tossiche, 413; dei muscoli lisci, 414.
Cuscuta trifoliis, 161.

D

Dafnetina, 33.
Dawsonite, 186.
Densità. Det. della d. di vapore per le sostanze che attaccano il mercurio, 55; sulla det. della densità di vapore nel vuoto barometrico, 56; peso specif. dei corpi polverosi, 170; densità di vapore di so

stanze organiche bollenti a temperature elevate, 208; densità di comp. organici solidi, 395; densità di vapore di alcuni composti inorganici, 399, 424; delle soluzioni acide acquose bollenti a temp costante, 400.
Desossibenzoina. Sintesi, 423.
Diacetonammina. V. *Acetonammina.*
Diallile. Ossidazione, 198.
Diallilisopropilcarbinol, 298.
Diamidodifenile, 175.
Diamilbenzina, 416.
Diastasi. Azione sull'amido e sul glicogene, 176, 198; studi comparativi colla ptialina, 414.
Diazocomposti. V. *i composti*—Materie coloranti che ne derivano, 166.
Dibenzile. Formazione, 411.
Dibenzilentetrabromoparadimetilfenammina, 370.
Dibenzoilidrochinone, 403.
Dicloridrina. Az. del bromo, 416.
Didimio. Diffusione, 37, 465; tungstati, 41, 467; su quello della samarskite e della cerite, 179; spettro d'assorbimento, 189; spettro del nitrato, 186; clorostannato, 200; nell'urina umana, 391.
Dietilammina. V. *Etilammina.*
Dietilbenzina. Sintesi, 202.
Dietildifeniltetrazone, 306.
Difenilammina. Azione del furfurol, 61; azoderivati, 170.
Difenile. Sue basi, 175; tetraossidifenile, 392.
Difenilguanidina. Az. del C_6H_5NCS, 405; azione di HNO_3 sulla clorurata, 418.
Difenilnaftalide, 401.
Difenilpropane, 411.
Difenilsolfoidantoina, 398.
Difenilsolfourea. V. *Solfouree.*
Difenoli. Studi, 175.
Diffusione. Suo impiego nello studio dei fenomeni di dissociazione, 206.
Digestione. Formaz. di acido idrocinnamico in quella pancreatica, 53.
Diisobutile. Studi sui derivati, 163.
Diisopropane. Identità dell'idrato colla terpina, 209.
Dilatazione. Relazione tra il coefficiente di dilatazione e il punto di fusione degli elementi, 171.
Dimetilanilina. V. *Anilina.*
Dimetiletiletilene, 49.
Dimetilfenilendiammina, 393; azione dell'etere etilossalico, 394; sua solfourea, 394; sue uree, 395; mat. coloranti solforate da essa, 398,
Dimetilguanidina, 412.
Dimetilnaftilammina, 421.
Dinaftile. Studi, 167; densità di vapore dei tre isomeri, 173.
Dinitrocomposti. V. i *composti.*
Diossiantracene, 55.
Diossietilmetilene, 414.
Diparamidodimetilfenilenossamide, 394.
Dipicolina. Calore di formazione, 293.
Dispersione. Sue leggi, 186.
Dissociazione. Dell'idrato di cloral, 178, 206, 207, 209, 210, 404, 414, 415; leggi, 184; dei solfuri ammonici, 187, 188, 204, 206; studii, 206; d'un sale doppio idrato, 291.
Distillazione. Di un liquido eterogeneo, 206; distillazione frazionata, 292.
Divalerile, 171.
Duboisina, 161.
Durenedibenzoile, 184.
Durilbenzile, 184.
Durilbenzoile, 184.
Durol. Dalla benzina, 171; derivati, 184, 304; dal toluene, 200.

E

Ebbullioscopio, 194.
Ebollizione. Determinaz. del p. d'ebollizione di taluni metalli e sali metallici, 292; relazione tra i punti di fusione e di ebollizione delle sostanze solide, 405.
Eicosilene, 52.
Elaeagnus pungens. Studi, 161.
Elementare analisi. V. anco *Chimica analisi.* Analisi dei composti alogenati od azotati, 49; impiego del rame nell'analisi delle sostanze azotate, 167; determinazione dell'azoto, 174, 200, 212; metodo di Kopfer, 344; determinazione del cloro nelle piante da foraggio, 413; dosamento dello zolfo, 416.

Elementi. Relazione tra il punto di fusione ed il coefficiente di dilatazione, 174; nuovi elementi, 182, 202, 210, 211; natura composta del fosforo, 211.
Elettricità. Trattamento degli elementi Bunsen, 174; ricerche sull'effluvio, 176; polarizzazione galvanica prodotta da depositi metallici, 282; coppie secche rame-zinco ed analoghi agenti, 292.
Elettrolisi. Dell'acido solforico, 42; dei composti matallici, 42; determinazione elettrolitica del Co, Ni, Cu, 195.
Elicina. Sintesi, 208; azione di ammidoacidi, 471.
Emoglobina Stato del ferro in essa, 185.
Epicloridrina. Azione di HCy, 31; costituzione, 420; azione del sodio, 421.
Eptane. Dal Pinus sabiniana, 289, 304.
Erbina. Studi, 210, 211, 412.
Erbio, 162; spettro del nitrato, 186.
Eritrina. Nei licheni, 306.
Esametilbenzina, 172.
Esplosive materie, 205, 206.
Essane. Az. del cloro, 305.
Essenza d'anice. Azione del cloruro di nitrosile, 55.
— d'arancio, 289.
— di cajeput, 289.
— di camomilla romana, 47.
— di canapa, 479.
— di citronella, 289.
— di coriandro, 289.
— di gaultheria Costituenti, 170.
— di limone, 289.
— di terebentina. Azione del jodio, 169.
Essilene. Sugli essileni degli alcoli essilici terziarii, 49.
Etere dieptilacetoacetico, 311.
— eteniltricarbonico, 404,
— formiltricarbonico, 404.
— metilformico, 178.
— monoeptilacetoacetico, 311.
— nitroacetico, 185.
Eteri. Influenza dell'isomeria degli alcali e degli acidi sulla formazione degli eteri composti, 59, 299; punti d'ebollizione degli eteri degli ossiacidi, 55, 297; preparaz. di quelli ammidati, 70; formaz. degli eteri idracidi nello stato gassoso, 176; azione dell'acqua sugli eteri idracidi, 297; eteri degl'immidotioacidi, 302.
Etilammina. Azione del furfurol, 68; ferrocianuro tetraetilammonico, 173; separazione delle etilammine, 176; nella trimetilammina commerciale, 412,
Etilbenzina. Sintesi, 202, 421; ossidazione, 421.
Etile. Derivati alogenici dell'idruro, 49; stanno-etili, 163, 183; piombo tetraetile, 167; ricerche termiche sull' etere silicico, 184.
Etilene. Derivati alogenici, 49, 182; fluoborato, 206; etere dibromurato, 420.
Etilfenilacetone, 175.
Etilmetilfenol, 256.
Etilnaftalina, 388.
Etiltoluene. Derivati, 256.
Eufotide, 38.
Eugenol. Derivati, 187.

F

Farina. Determ. della segala cornuta in essa, 192.
Feldispati, Su quello corindonifero del Biellese, 41.
Fenantrenchinone. Az. di $(C_2H_5)_2Zn$, 292; studii, 295.
Fenantrene. Costituzione, 295.
Fenildurilcarbonile, 184.
Fenile. Immidofenilnaftile, 172; cloruro di stannofenile ed acido nitroso, 392; solfuro di m-dinitrofenile, 405; azione dell'olio di senape fenilico sulla difenilguanidina, 405; omologo del cloruro di fosfofenile, 410; PCl_5 ed olio di senape fenilico, 424.
Fenilendiammina. Derivati della paraffina, 52, 393, 394, 395.
Fenilfosfina. Studii, 172.
Fenilidrazina. Derivati, 305.
Fenillattimmide, 311.
Fenochinone, 314.
Fenol. Mononitroclorofenol, 2; amidofe-

nol e furfurol, 63; butenilfenoli, 164; azofenolfloroglucina, 169; azofenolnaftilammina, 169; azione degli alcali fusi, 173; azofenoli, 297; diiodonitrofenol, 304; az. dei vapori di ac. carbolico e di alte temperature sui corpi organici, 304; tribromofenolbromo, 305, 410; dinitrofenol dalla dinitroclorobenzina, 405.

Fenolftaleina, 401.

Fenolglucoside. Sintesi, 208.

Fermentazioni, 175, 508; sugli esseri aerobiosi ed anaerobiosi, 176; f. alcolica del lievito di birra, 181; fermentazione alcolica, 181, 183, 184, 413, 414; f. lattica, 183; formazione di conidies da un bacillus, 185; f. succinica, 198; fermento dell'urea, 201, 417; non esistenza del fermento alcolico solubile, 207; fermento digestivo del carica papaya, 210; del succo di tartufo bianco, 301; f. putrida, 304, 402; azione del fermento di malto, 306; f. solfidrica, 418; nel succo zuccherato di barbabietole, 421.

Ferro. Gas racchiusi nel ferro, 53; ammidonitrosolfuro, 175; amalgama, 177, 199; nuovo metodo di trattamento delle piriti, 181; nell'emoglobina, 185; nuova varietà di solfato di ferro, 187; determinazione del manganese nelle ghise, 188; analisi spettrale quantitativamente, 190; determinazione del sottossido nei silicati, 190; separazione del ferro dal carbonio delle meteoriti, 190; separazione del manganese, 192; determinazione quantitativa, 194; sesquisolfati, 200; separazione dall'Al e dal Cr, 202; f. ridotto dall'idrogeno, 206; f. nichelati meteorici e ferri carburati nativi di Groenlandia, 208; assorbimento del biossido d'azoto dai sali di protossido di ferro, 209; azione dell'ossido di ferro sul K_2CO_3, 290; piriti d'oro, 291; nitrato ed acido nitrico fumante, 412; azione di AzO sul ferro passivo, 413; separazione dell'acido fosforico, 413; dosamento delle piriti, 417.

Ferrocianuri. Azione degl'ipobromiti sul potassico, 162; f. organici, 173; ossiferrocianuri di rame, 201; legge particolare ai f. metallici, 202.

Filtrazione, 196.

Floroglucina. Azobenzolfloroglucina, 169; azotoluenfloroglucina, 169; azofenolfloroglucina, 169; sintesi, 173; dalla resorcina, 392.

Florantene. Studii, 54, 307.

Fluorantenchinone, 307.

Fluorescenza. Nei sali di met. terrosi, 185.

Fluoruri. V. *I metalli.*

Formiati. Decomposizione del f. d'ammonio ad alta temperatura, 408.

Fosfati. Processo d'arricchimento dei fosfati a ganghe carbonate, 179; nel sangue, 183; retrogradazione dei superfosfati, 188; determinazione dei perfosfati, 193; determinazione nel guano dei pesci, 193; determinazione di acido fosforico solubile nei soprafosfati, 304; nei muscoli e nei tendini, 414.

Fosfofenile. Omologo del cloruro, 410.

Fosforescenza. Nella carne di gambero; 178.

Fosforo. V. *Idrogeno fosforato.* Sulla natura composta dal fosforo, 211; densità di vapore del pentasolfuro, 399; solfuri, 403; influenza sulle secrezioni orinarie, 414; tossicologia del fosforo, 437.

Fosfuri, 54.

Ftaleine. Dell'ortocresol, 170; fenolftaleina, 401.

Ftalile. Sul cloruro, 401, 402.

Ftalofenone, 401.

Furfurol. Basi derivati, 60; calore di formazione, 293.

Fusione. Determinazione del punto di fusione, 13, 199; relazione tra punto di fusione e coeff. di dilatazione, 174; relazione tra punto di fusione e punto di ebollizione delle sostanze solide, 405.

G.

Gabrorosso, 39.

Gallio. Studi, 200.

Gambero. Fosforescenza della carne, 178.

Gardenina, 293, 315.

Gas. Assorbimento dei gas nei liquidi, 119;

Gas. Costituzione, 159; analisi de' combustibili, 167; analisi di quelli contenenti idrogeno fosforato, 181; gas esplosivo nell'atmosfera delle miniere, 183; analisi di quelli contenenti ossigeno libero, 191; applicazione della legge di Dulong e Petit ai gas perfetti, 212; gas combustibili delle miniere di Stassfurt, 396; determinazione dell'idrogeno in un miscuglio gassoso, 401; studi, 413.

Gas illuminante. Acido dell'azoto nei prodotti di combustione del gas illuminante, 161.

Gaulteria. Costituenti dell'essenza, 170.

Ghisa. Determinazione del carbonio, 190.

Glicerina. Azione dell'acido succinico 58; mononitroglicerina, 189; studii termici sulla nitroglicerina, 209; calore di formazione, 293; nel succo di tartufo bianco, 304; acetato glicerico neutro, 311; azione del bromo sulla dicloridrina, 416; ossidazione, 489, 540.

Glicide, 180.

Glicirrizzina. Studii, 298.

Glicocolla. Azione del furfurol, 71; dell'etere nitroacetico, 185.

Glicogene. Azione della diastasi, della saliva, ecc., 176, 198.

Glicol. Preparazione, 201.

Glicoli. Ossidaz. del glicol exilico, 198.

Glucosidi. Formazione di quelli a struttura complicata, 470.

Glucoso. Studi, 52, 413, 419; azione degli acidi, 128, 240; dosamento nel sangue, 182, 183, 184, dall'amido, 196; proprietà dei glucosi, 413; dosamento nell'urina, 473; sintesi, 540.

Granati. Sopra uno verde di val Malenco, 469.

Granato. Alcali contenutivi, 183.

Granitone, 38.

Grani. Determinazione del cloro, 413.

Grasse materie. Apparecchio per determinarle, 194; separazione di esso dal sapone, 196; acidi ottenuti distillando gli acidi bruti provenienti dalla loro saponificazione, 207.

Guanidina Az. degl'ipocloriti ed ipobromiti sui sali, 159; nitrosoguanidina, 183; sui sali di guanidina, 185; biguanide, 405.

Guanidine. Difenilguanidina e C_6H_5N-CS., 405; dimetilguanidina, 412; difenilguanidina clorurata ed HNO_3, 418.

H.

Helianthus tuberosus. Suoi idrati di carbonio, 304.

I.

Iapaconina, 291.

Iapaconitina, 291.

Idrati di carbonio. Nel tartufo bianco, 304.

Idrazine. Composti idrazinici della serie grassa, 306.

Idrazocomposti, 175.

Idrazofeniletile, 306.

Idrobenzoina. Studii sul suo gruppo, 303; isomeria tra idro-ed isoidrobenzoina, 303.

Idrocarbostirile Ammidoderivati, 399.

Idrocarburi. Formazione dei non saturi, 49; paraffina del carbone di terra, 52; azione di cloruro di nitrosile sui non saturi, 55; dall'azione di iodio sull'essenza di terebentina, 169; su quelli pirogenati del petrolio, 180, 201; azione dell'H_2SO_4 su quelli della formola $C_{10}H_{16}$, 294; azione degli ossidanti su quelli della serie $C_{18}H_{34}$, 299; sulle paraffine normali, 305; azione di $SbCl_3$ ed $SnCl_4$ su quelli aromatici, 403.

Idrocelluloso, 188; trasformazione in pirossili polverulenti, 205.

Idrochinone. Derivati, 52, 314; dibenzoilidrochinone, 401,

Idrocianaldina, 312.

Idrogeno. Affinità relativa verso l'O ed il CO, 52; composti d'azoto nei prodotti, della sua combustione, 161; stato nascente od occluso, 166; occlusione nel rame, 167; combinazione diretta col Cy, 203; purificazione, 210; come riducente, 292; determinazione per assorbimento in un miscuglio gassoso, 401; combustione frazionata, 410.

Idrogeno fosforato. Combinazione col Cu_2Cl_2, 181; preparazione ed analisi, 181; combinazione cogl'idracidi, 412, 419; cloridrato, 419.
— seleniato. Sintesi, 46; azione del mercurio, 412.
— siliciato. Liquefazione, 178; V. *Silicio*.
— solforato. Sintesi, 46; per le ricerche chimico-legali, 169; nell'analisi per via secca, 205, 418; produzione per fermento, 418.
Idrostricnine, 198.
Immidi. V. *ammidi*.
Immidoproprionitrile, 312.
Indaco. Grandezza molecolare, 49; azzurro d'indaco dall'isatina, 175; derivati, 204, 292; costituzione, 423.
Indaco purpurina, 292.
Indio. Densità di vapore del cloruro, 400.
Indirubina, 292.
Indolina, 204.
Indossil, 423.
Ingrassi. Dosam. totale dell'azoto, 200.
Insetticida polvere, 44, 202.
Ipobromiti. Azione sui composti azotati, 159, 162.
Ipocloriti Azione sui composti azotati, 159.
Ipospliti. Determinazione, 190.
Isatina. Sintesi, 172; azione di PCl_5, 174;
Isobutile. V. *Butile*.
Isocimene, 173.
Isocolesterina, 170.
Isodurol. Derivati, 304.
Isoidrobenzoina, 303.
Isomeria. Studii, 294; isom. fisica, 301.
Isomorfismo. Per la fissazione dei pesi atomici, 406.
Isoprene. Azione degl'idracidi, 415.
Isopropilbutenilbenzina, 164;
Isopropile. V *Propile*.
Isosolfocianati. V. *Fenile*. *Angelilici composti*.
Isotiacetanilide. Derivati, 422.
Itterbina, 182, 188, 395.
Ittrio, 162; clorostannato, 200, sulle terre del suo gruppo, 211.

J.

Jervina, 291.
Jodati. Riconoscimento, 201.
Jodio. Acetato, 51, 199; periodati, 162; cloruro, 166; sulla sua sostituzione con Br o Cl sui composti alcolici, 182; determinazione nei varec, 194; affinità e spostamenti reciproci coll'ossigeno, 200; separazione dal cloro e dal bromo e dosamento, 201; metodo iodometrico, 418.
Joduri. V. *I metalli*. Su quelli alcolici, 182.

L.

Lactucone, 50.
Lana. Nero di cromo sulla lana, 55.
Lantanio. Diffusione, 37, 465; cloro stannato, 200; nell'urina umana, 391.
Latte. Composizione del latte di vacca, 292.
Lattoni, 310.
Lattoso. V. *Zucchero di latte*
Laumonite, 41.
Laurite artificiale, 411.
Lava. Ricerche sulle incrostazioni della lava vesuviana del 1631, 21; sulla cenere emanata dall'Etna e sulla lava raccolta a Giarre, 42; acido antimonioso in una lava vesuviana, 44.
Leucina, Azione del furfurol, 71.
Levulina. Studi, 304.
Licheni orsellici californiani, 306.
Lievito. Ricerche sul lievito di birra, 178, 180, 181, 183, 184.
Limone. Confronti chimico analitici dei limoni sani ed ammalati, 443.
Lino. Su una materia somigliante a lino carbonizzato trovata a Pompei, 43, 183.
Liquidi. V. *Corpi*.
Liquirizia. Studi 298.
Lithospermum crythrorhizon. Studi, 160.
Litio. Nell'acqua del mare, 46, 185; determinazione col fosfato sodico, 159; sui mica di litio, 160; composto con acido fosforico, 19 ; nell'urina umana, 391; picrato, 122.

Losima serpentinosa, 37.
Luchite, 187.
Lutidina. Calore di formazione, 291; nell'olio di Dippel, 419.

M.

Magnesio. Fosfuro, 54; determinazione quantitativa, 194, 194; vanadato, 295; nitrato ed acido nitrico fumante, 412.
Malile, 179
Mallardite, 187.
Malto. Azione del suo estratto, 306.
Malvina. Studi, 294.
Mandarino. Studi, 265.
Manganese. Amalgama, 177, 199; produzione artificiale del biossido, 183; solfato naturale, 187; determinazione specialmente nelle leghe, 188; separazione dal ferro e dall'allumina, 192; separazione dallo zinco, 192, 194; sesquisolfati, 200; separazione dal Cr e dall'Al, 202; dosamento volumetrico, 290; azione di HCl sul biossido, 293; separazione e determinazione, 304, 316, 406; nitrato ed acido nitrico fumante, 412.
Mannite. Reazione dei tungstati in presenza di mannite, 211; nel tartufo bianco, 304.
Materia. Costituzione nello stato gassoso, 139; V. *Chimiche teorie.*
Melangolo. Studi, 265.
Mercurio. Composti ammoniacali, 50; fosfuro, 54; purificazione, 56, 174, 397; saggio quantitativo dei minerali e dei composti di mercurio, 167; nelle acque di S. Nectaire, 185, 211; mercuro-eugenol, 187; decomposizione del cianuro, 184; nuovi sali basici, 305; sul ioduro, 399, 422; mercurio ed acido selenidrico, 412.
Mesitilene. Prodotto di fusione del solfosale potassico con KOH, 49; dalla benzina, 171; acidi solfamminmesitilenici ed acido ossimesitilenico, 399.
Metalli. Elettrolisi dei loro composti, 42; dosamento del carbonio, 166; decomposizione degl'idracidi con essi, 201; nuovo metallo scoperto da Telef Dahll, 203; combinazione col Cy, 203; polarizzazione galvanica prodotta da depositi metallici, 282; punto di ebollizione di taluni, 292; separazione di quelli pesanti del gruppo del solfuro ammonico, 305;
Metallici frammenti. Analisi di quelli provenienti delle sepolture peruviane di Ancona, 199.
Metalloidi. Azione sull'acqua, 168;
Metasantonide. Potere rotatorio, 528;
Metasantonine. Studii, 461; potere rotatorio, 527.
Meteoriti. M. di albarello, 20; m. di Zsadàny, 190.
Metilacentonammine, 297.
Metilalizarina, 170.
Metilammina. Azione del furfurol, 68; ferrocianuro tetrametilammonico, 173; trimetilammina commerciale, 203, 412, 413; azione sull'acetone, 297; cianammide e cloridr. di dimetilammina, 412.
Metilanilina. V. *Anilina.*
Metilbenzoile, 421.
Metilchinidrone, 314.
Metildieptilcarbinchetone, 312.
Metile. Zinco-metile, 162; forma cristallina dei composti di stannometile, 181; cloruro di metile, 197; combustione frazionata dell'idruro, 410.
Metilene. Dosamento dell'alcole metilico nei metileni commerciali, 178, 415; derivati, 414.
Metileugenolo. Derivati, 187.
Metilfenildiammina. Mat. coloranti da essa, 290.
Metilisopropilbenzina, 174.
Metiloctilacetone, 311.
Metilossiantrachinone, 170.
Metilpropilcarbinol, 207.
Mica. Su quelli di litio, 160.
Miele. Analisi di uno d'Etiopia, 179.
Milossina, 355.
Minerali. Su taluni di Auvergne, 196; bernardinite, 396; granato verde di Val Malenco, 469.
Miristanilide, 75.
Miristina, 73.
Montecatini. Rocce della miniera di Montecatini, 37, 41.
Mosandro. Studi, 210.
Mostarda bianca. Glucoside del suo seme, 305.

Muressido. Sintesi, 176.
Muscoli. Fosfati in essi, 414.

N.

Naftalina. Studii, 157; azione dell'anidride ftalica e Al_2Cl_6, 188; azione di acido acetico e cromico, 198; composti con cloruri d'antimonio, 289; etilnaftalina, 388; azione di $SbCl_3$ e $Sn\ Cl_4$, 403; cloro e cloruro dell'acido β-naftalinsulfonico, 408; nuova tricloronaftalina, 408; acido dicloronaftalin β-sulfonico, 408.
Naftilammina. Azocomposti, 169, 173; dimetilderivato, 421.
Naftile. V. *Dinaftile*. Imidofenilnaftile, 172;
Naftochinone. Dalla naftilammina, 421.
Naftol. Acetil-α-naftol, 491.
Nero. V. *Coloranti materie*.
Nervose sostanze. Diverse combinazioni dell'acido fosforico in esse, 413.
Nichel. Composti del cloruro colle basi del catrame, 53; studi, 174; amalgama, 177, 199; determinazione, 192, 194, 195.
Nicotina. Studi, 185, 293.
Nitrati. Determinazione in soluzione diluita, 104; azione dell'acido nitrico fumante, 411, 412.
Nitrificazione. Studi, 291, 414.
Nitrili. Cloroidrossilbutirrico, 54; canforico, 171, 302; nei prodotti della decomposizione pirogenata di vinacce di barbabietole, 199, 206; derivati del proprionitrile, 312; bicloroalfatoluico, 401; azione dell'idrogeno nascente, 615.
Nitrocomposti. V. *I composti*.
Nitrosocomposti. V. *I composti*.
Nonilene. Monobromoderiv., 56.

O.

Olii. Costituzione, 181; su quelli da ungere, 196; anim. di Dippel, 419. V. *Essenze*.
Olmio, nuovo metallo, 210, 211.
Oltremare. Reazione di quello argentico, 52; studii, 169, 306; derivati organici, 176, 199; oltremare potassico, 405.
Olive. Studi sulla formazione della mat. grassa e sulla loro maturazione, 82.
Omocinconidina, 307.
Orcina. Aldeidi corrispondenti, 410.
Oro. Piriti d'oro, 291; ossidazione galvanica, 412.
Ortoformiati, 53.
Ossammide. Azione d'ipobromiti, 162.
Ossiantrachinone. Metilderivato, 170.
Ossichetoni. Sintesi, 403.
Ossidi. Azione sui salt, 290.
Ossido di carbonio. V. *Carbonio*.
Ossigeno. Affinità dell'idrogeno, 52; spettro, 172; influenza nella fermentazione del lievito, 181, 183; determinazione del l'ossigeno libero nelle miscele gassoee, 191; affinità relativa e spostamento reciproco cogli alogeni, 200; ossigeno e Az_2O per anestesizzare, 205.
Ossindol. Azione di PCl_5, 175.
Ozono, 176; sull'uso del reattivo Schönbein, 213, 261; ozono ed acqua ossigenata, 296; preparazione, 303; ozonizzazione dell'aria col fosforo umido, 314; formazione per mezzo d'idrocarburi, 392.

P.

Palme. Zucchero di palme di Calcutta, 417.
Palmella cruenta. Materia colorante, 207.
Palmellina, 415.
Paraffine. V. *Idrocarburi*.
Paraidrocianaldina, 312.
Parasafranina, 294.
Parasantonide. Potere rotatorio, 529.
Pentametilbenzina, 171.
Perfosfati. V. *Fosfati*.
Periodati. Formazione, 162.
Permanganato potassico. Azione sul CyK, 415.
Peso specifico. V. *Densità*.
Petrolio. Carburi pirogenati da quello Americano, 180, 201; prodotti accessorii nel trattamento industriale di quello di Pensilvania, 199.
Piante. Sulla possibilità di rendere superfluo il CO_2 dell'aria alle piante con-

enenti clorofilla somministrando sostanze organiche, 404; determinazione del cloro nei grani e nelle piante da foraggio, 413.
Picolina. Calore di formazione, 293.
Picrotossina. Ricerche, 39.
Pinacône. Struttura, 296.
Pinus sabiniana. Eptane da esso, 289, 304.
Piombo. Tungstati, 41; seleniuri dalle Ande, 180; leghe coll' antimonio, 188; determinazione di piccole quantità, 190; tetracloruro, 289; nitrato ed acido nitrico fumante, 412.
Piombo-etile, 167.
Piperidina, 409.
Piridina. Calore di formazione, 293; studii, 409, 419.
Piriti. Nuovo metodo di trattamento per via secca, 181; piriti d'oro dell' America del Sud, 291; dosamento, 417.
Pirocatechina. Ammidometilenderivato, 306.
Pirrol. Calore di formazione, 293.
Platino. Azione dei carbonati alcalini fondenti, 195; platino ferrifero artificiale, 414.
Podofillina, 16.
Polarizzazione galvanica. V. *Elettricità*.
Polvere da sparo. Combustione, 205, 206.
Pompei. Materia simile a lino carbonizzato trovata negli scavi, 45, 183; materia stratiforme rinvenutavi, 46.
Porpora. V. *Coloranti materie*.
Potassio. Decomposizione elettrolitica del KOH, 42; azione di H_2S sulle soluzioni di KI contenenti piombo, 54; azione d'ipobromito sul ferrocianuro, 162, cianosolfito, 182; determinazione, 194; decomposizione del sal nitro al rosso, 196; cobaltocianuro, 197; ioduro di potassio iodurato, 201; composto del fluoruro con CrO_3, 208; cianuro come mezzo per ottenere gli ossidi metallici cristallizzati, 208; azione degli ossidi di Fe, Al, Sn sul carbonato, 290; determinazione di acido tartrico nel tartaro di botte, 290; nitrato ed acido nitrico fumante, 411; azione di permanganato sul cianuro di potassio, 415.
Prenite, 41.
Propile. Stannopropili, 183, 185.
Propilene. Preparazione dell' idruro, 182; sui due isomeri bromuri C_3H_6-Br_2, 299; cloruro di propilene e benzina, 411.
Proprionitrile. Derivati, 312.
Pseudoiervina, 291.
Pseudomalvina, 294.
Ptialina. Studii, 414.
Ptomaine. Su talune che si formano durante vita nell'organismo animale, 492.
Putrefazione. Studi, 304; delle sostanze albuminoidi, 402; alcool in quella dei tessuti animali, 411.
Purethrum. Studii, 44, 202.

R.

Rame. Fosfuro, 54; diffusione e stato fisiologico nell' organismo animale, 149, 391; coppia Zn-Cu e JCH_3, 162; occlusione dell' idrogeno, 167; seleniuri dalle Ande, 180; combinazione dell' idrogeno fosforato col cloruro ramoso, 181; metodo di trattamento delle piriti di rame, 181; analisi spettrale quantitativamente, 189; determinazione elettrolitica, 195; su una modificazione allotropica, 200; ossiferrocianuri ammoniacali, 201; soluzione di CO in Cu_2Cl_2, 204; azione ossidante dell' ossido, 212; riduzione di CuO con H o con CO, 292; coppie secche, Cu-Zn, 292; nuovo nitrito, 404; cloruro ramoso, 408, 414; nitrato ed acido nitrico fumante, 412; idruro, 414, 415; ossidazioni coll'ossido di rame ammoniacale 415, 419.
Ramnegina, 297.
Ramnetina, 297.
Ramnina, 297.
Resorcina. Azione dell' acido nitroso sull'etere resorcinico, 51; tribromoresorcinabromo, 410.
Rhamnius. Studi sulle bacche, 296.
Rocce. Nella miniera di Montecateni, 37.
Rosanilina. Ricerche in tintura, 160; sulla formazione, 174; costituzione, 197; materie coloranti del suo gruppo, 405.

Rubiervina, 291.
Rubidio. Nell'urina umana, 391; composti, 411.

S.

Saccaroso. V. *Zucchero*.
Sacculmina, 125, 335.
Sacculmo, 125.
Safranina. Studi, 293, 294.
Sali. Cristallizzazione delle loro soluzioni soprasature, 166; az. degli acidi sopra i sali in assenza di solventi, 185; fluorescenza in quelli di metalli terrosi, 185; azione degli ossidi, 290; dissociazione di un sale doppio idrato, 291; punto d'ebolliz. di taluni, 292; tensione di vapore delle soluzioni, 413.
Saliva. Azione sull'amido e sul glicogene, 176; effetti dell'alcole, 292.
Samarskite. Studi, 179, 180.
Sangue. Dosamento del glucoso, 182, 183, 184; fosfati nei suoi elementi, 183; ferro nell'emoglobina, 185; ricerche sulle macchie di sangue, 213, 261.
Santalo (legno di). Mat. coloranti, 51.
Santina. Corpi della santina dall'albumina, 53.
Santogenati. V. *i metalli*.
Santonide. Potere rotatorio, 529.
Santonina. Derivati, 41; isomeri, 42, 461; potere rotatorio dei derivati, 518.
Saponi. Separazioni dei corpi grassi dal sapone, 196.
Sarracenia purpurea. Studi, 178.
Scandio. Nuovo elemento, 182, 202, 210, 396.
Scheelite, 41, 229.
Segala cornuta. Determ. spettroscopica nella farina, 192.
Selenio. V. *Idrogeno seleniato*. Seleniati e seleniti d'uranile, 50; seleniuri di piombo e di rame dalle Ande, 180; composti simili all'ossitetracloruro di solfoselenio, 296.
Serpentini. S. di Verrayes, 199.
Seta. Influenza della comp. chim. dell'acqua nel suo trattamento, 51; tintura con rosanilina, 160.
Silicio. Idrogeno siliciato, 178; ricerche termiche sull'etere silicico, 184, 417; az. dell'acido clorosolforico sul cloruro, 296; azoturi, 412; nuovo idruro, 414; formaz. termica dell'idruro, 417.
Sinalbina, 365.
Sodio. Ricerche termochimiche sul solfato, 170; uso del borace per conserv. la carne, 176; proprietà del sal marino in confronto a quelle dell'acqua di mare, 178; strie del vapor di sodio, 186.
Solanina, 50.
Solfati. Det. dell'ac. solforico, 194; studi sui sesquisolfati, 203.
Solfiti. Determinaz., 190.
Solfo. V. *Idrogeno solforato*. Azione del bromo, 159; acidi ossigenati, 210; ossicloruri, 296; ac. pentationico, 305, 314; dosamento, 416; idrogenazione per fermento, 418.
Solfobenzide. Disolfacido, 169.
Solfocarbonati. V. *i metalli*.
Solfoidantoina. Difenilderivato, 398; nitrosoderivato, 408
Solfoni. Solfacidi, 169.
Solfourea. Solfourea e cloruro di benzile, 397.
Solfouree. Solfourea della dimetilparafenilendiammina, 394; derivati, 397; difenilsolfourea ed ac. monocloro acetico, 398; solfouree aromatiche, 405; dicloridifenilsolfourea ad ac. nitrico, 418.
Solfuri. V. *i metalli*. Ricerche termochimiche, 182, 203, 206; azione dei sali ammoniacali sui metallici, 183, 208; dosamento di taluni naturali, 417.
Solfuro di carbonio. V. *Carbonio*.
Solubilità. Apparecchio per determinarla, 193.
Soluzioni. Tensioni di vapore delle sol. saline, 413; studii termochimici, 414.
Spettrale analisi. V. *Chimica analisi*.
Stagno. Fosfuro, 54; composti organometallici, 163, 181, 183, 185, 203; clorostannato di metalli rari, 200; ossido stannoso cristallizzato, 208; az. dell'ossido di stagno sul K_2CO_3, 290; acido clorostannico, 292; az. del cloruro di solforile sul cloruro di stagno, 296; az. nitroso e cloruro di stannofenile, 398.

Stannofenilici composti. Ac. nitroso e cloruro di stannofenile, 392.
Stato nascente, 185.
Stassfurt. Gas combustibili delle miniere di, 396.
Stereocaulon vesuvianum. Costituenti, 9, 157.
Stilbene. Studii sulla sua serie, 303; sintesi, 420.
Stirolene. Pot. rotatorio, 200; stirolene bromurato in metilbenzoile, 421.
Stolzite, 41.
Stricnee. Azione fisiologica, 412.
Stricnina. Ricerche, 198.
Stronzio. Periodato, 162; azione del gas cloro sull'idrato, 172, 392, cromato, 180.
Suberone, 305.
Succinile, 179.
Succinimmide. Toluilderiv., 51, 171.
Succinina, 58.
Succo pancreatico. Az. sull'amido e sul glicogene, 176, 198.

T.

Tallio. Composti, 411.
Tartaro di botti. Determinazione dell'acido tartrico, 290.
Tartufo bianco. Studi, 304.
Tasso baccato. Studi, 349.
Taurina. Az. di furfurol, 71.
Tellurio. Peso atomico, 294.
Tendini. Fosfati in essi, 414.
Terebentene. Dicloridrato, 204.
Termochimiche ricerche, 203, 412, 419; sul solfato di sodio, 170; sui solfuri alcalino-terrosi, 182; sul cianogeno, 184; sull'etere silicico, 184, 417; sui composti di CO con altri elementi, 200; sui solfuri alcalini, 203, 206; sulla nitroglicerina, 209; sull'ac. succinico, 411; sull'idrogeno fosforato, 412, 419; sull'ammoniaca, 413; sulle soluzioni, 414; sull'idrogeno siliciato, 417.
Terpene. Studi, 289, 294, 424.
Terpina. Identità coll'idrato d'isopropane e di caoutchina, 209.
Terpinol. Studi, 289.
Terre. Analisi fisico-chimica dei terreni argillosi, 57.
Tetraallilammonio, 201.
Tetraetilammonio. Ferrocianuro, 173.
Tetrametilammonio. Ferrocianuro, 173.
Tetrametilbenzine, 171, 200; derivati, 184, 304.
Tetrametiletilene. Studi, 296.
Tetrametilfenilendiammina, 393.
Tetraossidifenile, 392.
Timol. Studi cristallograf. sul nitrosoderivato, 78, derivati dei due timoli, 233, 340.
Tintura. V. *Coloranti materie.*
Tioammidi. V. *Ammidi.*
Tirosina. Az. del furfurol, 71; scissione colla putrefazione, 172.
Titanio. Az. dell'acido clorosolforico sul cloruro, 296.
Toluene. Azocomposti, 169; sul nitrotoluene tecnico, 174; ossidaz. dell'o-toluensolfammide, 175; az. di Al_2Cl_6 e CH_3Cl, 200; azione di PCl_5 e Al_2Cl_6, 410; metanitrotoluene nel nitrotoluene commerciale, 416; Cloruro toluensulfonico ed acido toluenmetasulfonico di Beckurts, 422.
Toluidina. Composti succinilici, 51, 171; composti coi cloruri di Co e di Ni, 53; az. del furfurol, 61; formazione di metatoluidina nella formazione della fucsina, 174; toluidine metilate e mat. coloranti che ne derivano, 199; calore di formazione, 293; derivato dalla paratoluidina, 370.
Toluilendiammina. Az. del furfurol, 64; materie coloranti che ne derivano, 290; nell'anilina grezza, 403; az. dell'acetofenone, 407; azione dell'etere acetilacetico, 407; eteniltoluilendiammina, 407.
Triallilammina, 201.
Trietilbenzina. Sintesi, 202.
Trifolium pratense, 161.
Trimetilammina. V. *Metilammina.*
Trimetilene. Bromuro, 299.
Trimetilrosanilina. Dall'aurina, 292.
Tropide, 407.
Tropidina, 406.
Tropina. Studii, 406.
Tulio. Nuovo metallo, 210, 212.
Tungsteno. Tungstati, 41, 183, 211, 225; composti clorurati, 299.

U.

Ulmiche materie. Dagli zuccheri, 121;
Umbelliferone. Studii, 409.
Uova. Su quelle di gallina tenute nel latte di calce, 46; suoi granuli amilacei ed amiloidi, 183.
Uramile. Sintesi, 176.
Uranile. Sali, 50.
Uranio. Studi, 404; nitrato ed ac. nitrico fumante, 412.
Urea. Az. dell'essabromoacetone, 55; az. degl'ipocloriti ed ipobromiti, 159, 162; fermento figurato dell'urea, 201, 417; dosamento, 206, 209, 211, 212; composto platinico del cloridrato, 303; dosamento, 412; az. dell'ac. parabanico, 417.
Uree. Difenilica e furfurol, 68; sintesi della malonilurea, 176; urea della dimetilparafenilendiammina, 393; diclorodinitrodifenilurea, 418.
Ureidi. Studi, 175.
Urici composti. Sintesi di quelli della serie dell'allossana, 176, 199.
Urina. Etere diacetico in quella diabetica, 50; dosam. dell'urea, 209; nuovi componenti di quella normale umana, 390; influenza del fosforo sulla sua secrezione, 414; suo bacillus, 417; dopo l'avvelenamento con arsenico, 436; sulla ricerca del glucosio, 473.

V.

Valerile. Divalerile, 171.
Vanadio. Ricerche, 40; vanadato di magnesio, 294.
Vapori. Studii, 413.
Varec. Determinaz. del iodio, 194.
Veratrablina, 291.
Veratrina, 291.
Veratrum. Alcaloidi, 291.
Vesbina, 21.
Vinacce. V. *Barbabietole.*
Vino. Cangiam. lenti che subisce colla conservazione, 182; determinazione dell'acido acetico, 192; acido tartrico libero ed ac. solforico nel vino, 193, 406, 475; determinazione di ac. tartrico nelle fecce di vino e nel tartaro di botti, 290.
Violetto. V. *Coloranti materie.*
Volumenometro, 194.
Volumetrica analisi. Buretta, 42; metodo iodometrico, 418.
Volumi. Sulla legge dei volumi, 54.

X.

Xantoramnina, 297.
Xilene. Dal toluene, 200.
Xilenol. Ossidazione dell'etere metilico del paraxilenol, 516.
Xilidina. Composti coi cloruri di Co e di Ni, 53.

Z.

Zinco. Acetato, 51; fosfuro, 54; coppia Zn-Cu e JCH_3, 162; determinazione quantitativa, 174, 192, 193, 194; separazione dal manganese, 192; coppie secche Zn-Cu, 292; nitrato ed acido nitrico fumante, 412; purificazione per le ricerche chim. legali, 431.
Zinco-etile. Az. del cloruro stannoso, 163; az. del $PbCl_2$, 167; az. sul fenantrenchinone, 292.
Zinco-metile, 162.
Zucchero. Azione degli acidi, 121, 240; sintesi, 211, 219; osservaz. sui saccarosi, 414; zucchero neutro e zucchero intervertito, 417; zucchero di palme di Calcutta, 417; fermentazione nel succo zuccherino di barbabietole, 421.
Zucchero di latte. derivati sodici, 52; sintesi, 211; 419.

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Studio cristallografico di alcuni corpi della serie aromatica;

dell'ing. GIUSEPPE LA VALLE.

1. Nitro 1. 2. 3. tribromobenzina $C_6H_2\left\{\begin{matrix}NO_2\\Br_3\end{matrix}\right.$

I cristalli studiati sono stati ottenuti per lenta evaporazione in una miscela d'alcool ed etere.

Sistema— Triclino.

Costanti $a : b : c = 1{,}00552 : 1 : 0{,}48230$.

$\alpha = 78°.\ 25'$ $\quad \xi = 98°.\ 30'.\ 43''$

$\beta = 80°.\ 38'$ $\quad \eta = 95°.\ 4'.\ 18''$

$\gamma = 65°.\ 14'$ $\quad \zeta = 113°.\ 33'.\ 12''$

Forme osservate: (010), (001), (100), (120), (101), $(1\bar{2}2)$ fig. 1. (Tav. I.)

Combinazione osservata: (010) (001) (100) (120) (101) $(1\bar{2}2)$ fig. 2.

Angoli	n (1)	Calcolati	Misurati
100 : 010	4	•	65°. 14'
001 : 010	4	•	78°. 25'
001 : 100	2	•	80°. 38'
100 : 101	4	•	55°. 25'
010 : $\bar{1}10$	4	•	56°. 49'
100 : 120	4	44°. 51'	44°. 52'
101 : $1\bar{1}0$	2	78°. 35'	78°. 38'
101 : 120	2	60°. 44'	60°. 50'
001 : $\bar{1}10$	2	87°. 51'	87°. 59'
101 : $1\bar{2}2$	2	34°. 6'	33°. 29'
$\bar{1}\bar{2}0$: $1\bar{2}2$	2	84°. 45'	85°. »
001 : $1\bar{2}2$	2	26°. 47'	26°. 20'
$0\bar{1}0$: $1\bar{2}2$	2	78°. 11'	78°. 5'
$\bar{1}00$: $1\bar{2}2$	2	100°. 35'	100°. 40'

(1) n = numero degli angoli misurati.

Sfaldatura difficile parallela a (100).

Colore giallo vinato.

Dicroismo poco sensibile.

La piu parte dei cristalli si presentano in grandi dimensioni completi nella zona dei pinakoidi verticali e terminati dalle basi alle due stremità.

2. Nitro 1. 3 bijodobenzina $C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\I_2\end{matrix}\right.$

I cristallini studiati sono stati ottenuti per lenta evaporazione in una miscella di alcool e pochissimo etere.

Sistema — trimetrico.

$a : b : c = 0,6473 : 1 : 0,45819$.

Forme osservate (010), (011), (110) fig. 3.

Combinazione osservata (010) (011) (100) fig. 4.

Angoli	n	Calcolati	Misurati
$011 : 0\bar{1}1$	5	•	49°. 14′
$110 : 1\bar{1}0$	8	•	65°. 50′
$011 : 110$	11	76°. 55′	76°. 55′

Sfaldatura facile parallela a (110).

I cristallini studiati hanno un calore giallo di zolfo.

Essi hanno uno spessore minore di mezzo millimetro e sono allungati nel senso dell'asse verticale.

3. Mononitroclororofenol. $C_6H_3\left\{\begin{matrix}Cl\\NO_2\\OH\end{matrix}\right.$

Questi cristalli si sono studiati quali li ottenne il prof. Körner senza ulteriore cristallizzazione.

Sistema cristallino—Monoclino.

Costanti $a : b : c = 2,8293 : 1 : 1,50923$.

$$\eta = +X : +S = 112°.29'$$

Forme osservate (100), (101), (001) ($\bar{1}01$), (110), ($\bar{1}12$) fig. 5.

Combinazioni osservate: (100) (101) ($\bar{1}$01) (110) ($\bar{1}$12) fig. 6. (100) (101) ($\bar{1}$01) (110) fig. 7.

Angoli	n	Calcolati	Misurati
100 : 001	6	67°. 30′. 40″	67°. 30′. 40″*
100 : 101	6	45°. 15′	45°. 15′*
$\bar{1}$01 : $\bar{1}$00	6	80°. 43′	80°. 51′
001 : $\bar{1}$01	6	31°. 46′	31°. 40′
001 : 101	3	22°. 16′	22°. 15′. 40″
110 : $\bar{1}$10	6	41°. 52′	41°. 52′*
$\bar{1}$10 : 11$\bar{2}$	2	53°. 27′	53°. 19′
110 : 11$\bar{2}$	2	58°. 23′	58°. 15′
10$\bar{1}$: 11$\bar{2}$	2	39°. 50′	39°. 49′

Frattura vitrea.

Le proprietà ottiche osservate sono state le seguenti.

Il piano degli assi ottici è parallelo al piano di simmetria.

La bisettrice acuta (luce ordinaria) forma un agolo di 14° circa colla normale ad (100) verso l'asse *a*.

Posto direttamente un cristallo nell'apparecchio polazzatore, dalla dalla faccia (001) si scorge un'apice d'iperbole.

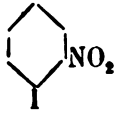
Il colore è giallo citrino.

Dicroismo poco sensibile.

Si alterano all'aria sensibilmente perdendo completamente la loro lucentezza e trasparenza.

La maggior parte dei cristalli si presentano come il disegno fig. 7; pochissimi come la fig. 6.

4. Binitrojodobenzina $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(NO_2)_2\\ I\end{matrix}\right.$

Di questa sostanza furono dal prof. Körner ottenuti due campioni preparati per due vie. L' uno A. facendo agire sulla nitrojodobenzina  dell' acido nitrico. L' altro B trattando nello stesso modo la nitrojodobenzina .

I risultati ottenuti dallò studio cristallografico sono stati i seguenti.

A

I cristallinistudiati sono stati ottenuti per lentissima evaporazione in alcool e poco otere.

Sistema cristallino — Triclino.

Costanti $a : b : c = 1,63461 : 1 : 0,939687$.

$\alpha = 91°.\ 19'.\ 8''$ $\xi = 88°.\ 3'.\ 37''$
$\beta = 70°.\ 32'.$ $\eta = 109°.\ 31'.\ 32''$
$\gamma = 88°.\ 3'.$ $\zeta = 92°.\ 29'.\ 17''$

Forme osservate (001), (100), (110), (190), (010), ($\bar{1}$10), (101), (011), ($\bar{1}$01), ($\bar{2}$01) fig. 8.

Combinazioni osservate (001) (101) (100) ($\bar{2}$01) ($\bar{1}$01) (110) (190) (101) (1$\bar{1}$0). Fig. 9. (001) (101) (101) ($\bar{2}$01) ($\bar{1}$01) (110) (101) (011) fig. 10.

Angoli	n	Calcolati	Misurati
001 : 100	4	•	70°. 32′
001 : 110	4	•	80°. 40′
100 : 110	4	•	55°. 39′
110 : 010	4	•	32°. 24′
100 : 101	4	•	46°.
001 : 010	4	91°. 11′. 8″	91°. 8′
010 : $\bar{1}$10	4	33°. 32′. 37″	33°. 55′
100 : 190	1	83°. 31′. 18″	83°. 52′
001 : $\bar{1}$01	2	33°. 53′. 31″	33°. 48′
$\bar{1}$01 : $\bar{2}$01	2	26°. 31′. 17″	26°. 40′
001 : 190	2	89°. 42′. 55″	89°. 54′

Sfaldatura perfetta parallela a (110).

I pinakoidi (190) (010) presentano striatura paralella alla loro intersezione.

Le proprietà ottiche potute osservare sono state le seguenti.

Nell'apparecchio polarizzatore si è osservato cha nella faccia (010) si vede un'apice d'iperbole.

Dicroismo pochissimo sensibile.
Colore giallo di zolfo.

B

I cristalli studiati sono stati ottenuti come i precedenti per lenta evaporazione in alcool e pochissimo etere.

Sistema cristallino — Triclico.

Costanti $= a : b : c = 1,642475 : 1 : 0,940627$.

$\alpha = 90°.\ 44'.\ 36''$	$\xi = 88°.\ 37'.\ 49''$
$\beta = 70°.\ 36'.\ —$	$\eta = 109°.\ 25'.\ 58''$
$\gamma = 88°.\ 21'.\ —$	$\zeta = 92°.\ —\ 41''$

Forme osservate (001), (100), (110), (190), (010), ($\bar{3}50$), ($\bar{1}10$), ($\bar{2}01$), ($\bar{1}01$), (101) fig. 8.

Combinazioni osservate ($\bar{1}01$) ($\bar{2}01$) (010) (190) ($1\bar{1}0$) ($3\bar{5}0$) fig. 11.
(001) (101) (100) ($\bar{2}01$) ($\bar{1}01$) ($\bar{1}10$) (010) ($\bar{1}10$) fig. 12.

Angoli	n	Calcolati	Misurati
001 : 100	4	•	70°. 36′
001 : 110	4	•	80°. 23′
100 : 110	4	•	56°. —
110 : 010	4	•	32°. 21′
100 : 101	4	•	46°. 11′
010 : $\bar{1}10$	5	33°. 19′. 12″	33°. 31′
001 : $\bar{1}01$	2	33°. 43′.	33°. 31′
$\bar{1}01$: $0\bar{1}0$	2	88°. 15′. 54″	88°. 45′
001 : $\bar{2}01$	2	60°. 10′. 48″	60°. 3′
$\bar{3}50$: $\bar{1}10$	1	13°. 48′.	13°. 49′
010 : 190	1	4°. 5′. 30″	4°. —
110 : $\bar{1}01$	2	80°. 56′. 21″	80°. 55′

Sfaldatura perfetta parallela a (110).

I pinakoidi (190) (010) ($\bar{3}50$) presentano una forte striatura parallela alle loro intersezioni.

Questi cristalli la più parte si presentano come la figura 11

più o meno completa, altri come la figura 12 e come quella del corpo precedente.

Le proprietà ottiche osservate sono state le stesse che nel corpo precedente, e furono verificate le medesime osservazioni. Ciò serve a sempre più comprovare che i risultati cristallografici dei due corpi sono gli stessi e che se non sono perfettamente eguali lo si deve attribuire all'imperfezione del materiale, massime di questo secondo corpo.

Da questi risultati si conclude che i due prodotti che sono chimicamente identici, senza alcun dubbio, come asserisce il prof Körner, sono anche cristallograficamente identici.

Altre osservazioni intorno all'acido digalligo

di UGO SCHIFF

Da una memoria intitolata: *Sul preteso acido tannico artificiale* (Gazz. chim. IX, p. 327) si rilevano i dati seguenti:

1. La soluzione calda di acido tannico, sottoposta anche pel lungo tempo all'azione dell'idrogeno solforato non subirebbe, secondo l'autore, la benchè minima alterazione (p. 328).

2. Mentre che prima all'autore bastavano delle tracce di acido arsenico per isnaturare l'acido gallico e per farlo acquistare tutte le reazioni dell'acido tannico, ora anche col *tre* e col *cinque* per % di acido arsenico, aggiunti alla soluzione bollente dell'acido gallico, non riesce che a tracce del composto attivo sull'ittiocolla (p. 329).

Resulta intanto dalle mie osservazioni antiche, confermate con altre pubblicate nell'ultima mia memoria, che abbondanti quantità di quel composto possono essere ottenute mediante quantità relativamente piccole di acido arsenico.

3. La quantità di circa 8 % di arsenico, trovata dall'autore in un preteso composto arsenicale dell'acida gallico, viene ora da lui costantemente (7,37 all'8,39 %) ritrovata in un sale di chinina, precipitato da una soluzione contenente dell' acido arsenico (p. 330). Dedotta la chinina, l'acido contenuto nel sale dovrebbe dunque rinchiudere una quantità relativamente assai maggiore di acido arsenico (circa il 12 %). Tale costanza è dunque la migliore prova che il preteso composto non ha una composizione costante.

4. L'autore ora non riesce più, come prima, ad eliminare tutto l'arsenico mediante l'idrogeno solforato (p. 331).

Le ultime quantità rimangano anche dopo otto giorni di trattamento coll'idrogeno solforato. Ma mentre che prima le soluzioni mostravano delle reazioni tanniche tanto che vi erano traccie di arsenico, oggi queste reazioni spariscono nelle soluzioni, che sono *soltanto in gran parte liberate* dall'arsenico. Ma intanto aveva provato che una parte dell'arsenico rimane sciolta in forma di solfuro.

5. Il composto ritenuto acido gallico, il quale frazionato dall'etere, fondeva in tutte le frazioni costantemente a 210°, mostra oggi un punto di fusione di circa 30° di più (p. 332), dopo che è stato provato che quel 210° non ha nulla da fare col punto di fusione dell'acido gallico.

6. Occupato di altri studii la cui importanza non permette all'autore di ritornare sull'argomento dell'acido tannico (p. 332 fine), egli crede anche dovere lasciare senza spiegazione le contradizioni, ch'io aveva rilevato nelle anteriori sue comunicazioni.

Siccome neppure io, in seguito al mio trasferimento a Firenze ed al riordinamento di quel Laboratorio, potrei nel prossimo tempo tornare sperimentalmante sul concetto dell'acido digallico, mi piace per il momento di esporre brevemente qualche fatto, che mi sembra di una certa importanza. Soluzioni calde di acido digallico artificiale o naturale, trattate coll'idrogeno solforato, danno luogo ad una decomposizione dell'acido digallico. L'idrogeno solforato agisce in due modi differenti; o non si depone dello zolfo ed allora agisce unicamente sdoppiando, come lo fanno anche altri acidi deboli; o si depone dello zolfo ed in questo caso si formano due acidi differenti, dei quali l' uno è certamente dell' acido gallico. Ordinariamente si hanno le due azioni riunite, ma in qualche caso, per il quale non ho peranco potuto bene definire le condizioni volute, si ha quasi unicamente l'azione sdoppiante.

L'idrogeno solforato agisce molto più facilmente sull' acido digallico artificiale che non sul tannino, il quale nel mio caso conteneva ancora 3 % di glucosio. In uno sperimento eseguito dal signor C. Schiapparelli si aveva dapprima la reazione con deposito di zolfo, il quale poi si raggrumava e la reazione continuava col solo sdoppiamento. La soluzione conteneva al principio il 15 % di tannino, che per la maggiore parte era decomposto, ma anche dopo una settimana non cristallizzava l' acido gallico. Dal liquido molto concentrato esso si depose poi dopo qualche giorno assai difficilmente ed in forma di una polvere finissima e quasi amorfa. La sostanza

ricristallizzata si comportava però in tutte le reazioni come acido gallico. Aveva già fatto osservare altra volta che questo acido cristallizza assai difficilmente dalla soluzione contenente dell'acido tannico. L'azione dell'idrogeno solforato fa nascere dell'acido gallico come prodotto predominante ; se quest'ultimo si rifiuta a cristallizzare allora la soluzione potrebbe anche sembrare inalterata.

Se i materiali adoperati per produrre l'idrogeno solforato contengono dell'arsenico, allora lo zolfo deposto può rinchiudere del solfuro d'arsenico. Se in un tale caso si fa passare dell' idrogeno solforato allo scopo di volere eliminare le ultime traccie di arsenico , che si suppone precipitati dal liquido, allora facilmente si fa passare tanto idrogeno solforato da decomporre la maggiore parte dell'acido digallico o anche tutto.

Dissi che una piccola quantità di arsenico rimane sciolta allo stato di solfuro ed oggi l'autore lo concede implicitamente. Mi importa ora fare notare, che il solfuro d'arsenico frescamenle precipitato si scioglie alquanto nella soluzione acquosa od alcoolica calda di acido gallico. Ma si può fare bollire tale soluzione anche per lungo tempo, senza che acquisti la più piccola traccia di reazioni tanniche.

L' autore non ha tenuto conto di una sostanza mescolata col suo acido gallico. Tale sostanza nasce in una certa quantità e mostra molta rassomiglianza coll' acido gallico stesso. La presenza di questa sostanza spiega in parte il resultato delle analisi, l'abbassamento del punto di fusione e le solubilità inconciliabili, le quali in ogni caso si riferiscono ad una sostanza mista. Tale sostanza mescolata coll'acido gallico è l'etere gallico. Nel grande numero di trasformazioni eseguite verso la fine del 1878 ho ricavato una quantità di materiale, che mi permetteva di separare completamente l'etere dall'acido gallico, per verificarne l'identità colla analisi e coll'esame delle sue proprietà fisiche e chimiche. Anche la sostanza arsenicale analizzata nell'anno scorso dall'autore deve avere contenuto dell'etere gallico.

Nel vol. IX, p. 332 della Gazz. chim. l'autore accenna ad una sostauza, che ha alcune proprietà tanniche e che nasce col solo sovrascaldamento dell'acido gallico. Io mi era occupato di questa sostanza già molti anni fa; anch'essa nasce con eliminazione di acqua e costituisce forse un'altra anidride poligallica.

Non poteva ottenere nessun composto anche per poco bene caratterizzato , ma in ogni caso tale sostanza è differente dall' acido tannico.

Tornerò più tardi sulle osservazioni qui accennate. Esse sono

state fatte già nell' ottobre 1878 e per quanto mi sembravano importanti riguardo alla questione più volte trattata in questo periodico, non mi piacque allora comunicarle. Avrei avuto piacere se queste osservazioni fossero state fatte e pubblicate dal più volte lodato autore. È veramente peccato che gl'importanti suoi studii attuali non gli permettono di ritornare sull' argomento dell' acido gallico. Egli aveva la compiacenza di farmi implicitamente ed esplicitamente già tante concessioni, che certamente sarebbe alla fine giunto con me alla convinzione, di avere avuto in mano l'acido digallico e di averlo decomposto nel tentativo di separarlo e di purificarlo.

Firenze, Istituto superiore.

Contribuzione alla Storia Chimica dello Stereocaulon Vesuvianum

Notizia preliminare (1);

del Prof. MICHELE COPPOLA.

Sullo Stereocaulon Vesuvianum pubblicai nel 1872 (2) le poche ricerche che vi aveva eseguito nel laboratorio Chimico dell'Università di Napoli.

Mi occupai allora principalmente di determinare la quantità di sostanza organica associata alla minerale, e la composizione chimica di quest'ultima. Constatai che la pianta, spogliata perfettamente della polvere e della sabbia per mezzo di ripetuti lavamenti con acqua comune dapprima e con acqua distillata poi, e seccata a 100°, conteneva in media:

Materie organiche	= 88, 80	%
Ceneri	= 11, 16	

Determinai che queste ultime erano così costituite:

SiO_2	=	46,40
SO_3	=	1,07
Fe_2O_3	=	20,40
Al_2O_3	=	11,13
CaO	—	14,78
MgO	=	2,41
K_2O	=	2,25
Na_2O	=	0,97
Tracce di P_2O_5,CO_2,Cl,MnO, e perdita		0,56
		100,00

(1) *Estratto dal rendiconto della Reale Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli, Fascicolo* 10° *Ottobre* 1879.

(2) *Bullettino dall'Associazione dei Naturalisti e Medici di Napoli.*

Feci rilevare essere abbastanza esagerata la quantità degli ossidi ferrico ed alluminio che abitualmente variano dal 2 al 4 % nelle ceneri delle altre piante.

Altrettanto feci notare per la silice, la cui quantità si avvicina a quella di talune graminacee, come l'avena e la segala, che ne contengono dal 50 al 60 per cento. Desideravo emettere qualche apprezzamente sulla energia con cui lo Stereocaulon trasforma in terreno vegetabile le rocce vulcaniche; ma mi mancarono gli elementi necessari, cioè la conoscenza della composizione chimica di piante simili vegetanti in condizioni presso a poco analoghe, giacchè non mi fu possibile rinvenirne cenno alcuno nei molteplici libri rovistati.

Nel 1874, trovandomi nella qualità di assistente presso la R. Scuola Superiore di Agricoltura in Portici, ripresi lo studio chimico dello Stereoculon Vesuvianum, ma fui obbligato ad abbandonarlo spesso perchè distratto dalle molteplici occupazioni che la carica m' imponeva.

Solo recentemente sono stato condotto a qualche risultato, che reputo meritevole sia sottoposto al giudizio dell'Accademia.

I primi studii fatti sulla pianta in esame furono principalmente rivolti alla ricerca di una materia colorante qualsiasi. Il procedimento, di cui quasi sempre ho fatto uso, è consistito nel fare agire sulla pianta un idrato alcalino od alcalino-terroso per asportarne sotto forma di sale solubile tutti o la massima parte dei principî immediati di funzione acida. Visto il poco soddisfacente risultato ottenuto della soluzione diluita di ammoniaca, alla quale per primo mi rivolsi, ho impiegato in seguito esclusivamente l' idrato di calce. La pianta è stata trattata a freddo col latte di calce diluito: dopo 24 ore di riposo si è decantato il primo liquido, e vi si è aggiunta altr' acqua, e così di seguito sino a che i liquidi ne sortivano pochissimo colorati. L' insieme di questi è stato trattato con acetato basico di piombo, col quale si è ottenuto un precipitato giallo-arancio, che dopo completa lavatura si è sospesa nell'acqua e decomposto con una corrente di acido solfidrico. Il liquido, separato dal precipitato di solfuro di piombo, e privato dell'eccesso di H_2S con una corrente di anidride carbonica, era colorato in rosso-giallastro, e presentava una reazione fortemente acida. Ridotto a piccolo volume colla lenta evaporazione a b. m., è stato agitato replicate volte con etere sino a che quest'ultimo ne usciva leggerissimamente colorato in gialletto. L' etere colla distillazione ha lasciato un residuo bruno-resinoso in mezzo al quale si trovavano abbondantemente sparsi cristallini bianchi con angoli fortemente smussati da apparire quasi sferici.

Una parziale separazione della materia resinosa, ch' è appunto la sostanza colorante, dal corpo bianco cristallino si è compiuta per mezzo dell' acqua prima riscaldata, e raffreddata in seguito; con tal mezzo il corpo resinoso è rimasto in massima parte come corpo insolubile. Ma la completa separazione ha presentato difficoltà di qualche rilievo a causa della parziale solubilità del corpo bruno in tutti i comuni solventi, dai quali veniva anche disciolta la sostanza bianca cristallina. Le ripetute filtrazioni della soluzione acquosa attraverso del carbone animale mi hanno fatto solo in parte raggiungere lo scopo: anche coll' evaporare ripetute volte a secchezza il soluto acquoso dei due corpi, chè in tal

modo la sostanza resinosa si altera pressochè completamente e si rende insolubile, non ho potuto procurarmi pure il corpo cristallino. In tale condizione di cose, ho trattato la mescolanza dei due corpi con una soluzione d'idrato di bario alquanto in eccesso, ho evaporato lentamente fino a secchezza, ho trattato il residuo con acido solforico diluito, e filtrato attraverso il carbone animale. Il liquido acquoso così ottenuto si è ridotto a piccolo volume, ed agitato più volte con etere per raccogliere in questo il corpo cristallino: coll' evaporazione della soluzione eterea, filtrata prima per carbone animale, si è avuta pura la sostanza cristallina. Questa si è poi disciolta in acqua e fatta cristallizzare in ambiente tenuto secco con calce e con acido solforico.

In tal guisa da due chilogrammi di Stereocaulon Vesuvianum ho ricavato circa due grammi di sostanza cristallizzata pura.

Presentemente espongo soltanto le preliminari ricerche fatte sul corpo bianco, proponendomi in prosieguo di completarle e di rinvolgere pure i miei studi sulla materia colorante.

La sostanza in esame è perfettamente bianca, solubile nell'acqua, nell'alcool e fin ancora nell'etere etilico, coll' evaporazione dei quali si ottiene facilmente cristallizzata. Evaporando lentamente la soluzione acquosa si ottiene cristallizzata in piccoli prismi, che con un ingrandimento di 150 diametri appariscono colle due estremità tagliate a biseau. Colla rapida evaporazione cristallizza in sottili aghi disposti a ventaglio ed impiantati obbliquamente da una parte e dall'altra di un cristallino mediano. Fonde alla temperatura, non corretta, 179-181° C. e solidifica a 171° : la sostanza per tale prova era stata disseccata sotto campana con calce ed acido solforico. Riscaldata più fortemente spande vapori bianchi irritanti senza lasciare residuo.

Tenuta per più giorni in ambiente secco alla temperatura ordinaria, o riscaldata per più tempo a 100° non perde del proprio peso che quantità appena percettibili.

La sua soluzione acquosa ha forte reazione acida: non precipita colla soluzione di solfato di calcio nè con quella di cloruro di calcio, anche aggiuntavi l'ammoniaca: col cloruro ferrico non si modifica affatto: non riduce il cloruro di oro: col nitrato di argento ed ammoniaca non dà reazione alcuna; coll' acetato neutro di piombo non precipita: dà bensì precipitato bianco coll'acetato basico: il cloruro di bario, solo o all'agriunta dell'alcool non vi determina modificazione alcuna: unendo alla mescolanza di cloruro di bario e di alcool un poco di ammoniaca, od anche aggiungendo questa al solo cloruro di bario si ottiene dopo un certo tempo un precipitato bianco cristallino.

Non contiene nitrogeno.

Coll'analisi elementare, praticata sulla sostanza disseccata a 100° ho ottenuto i seguenti risultati:

1ª Esperienza.

Materia gr. 0,1445, ha dato:

CO_2=gr.0,2160; H_2O=gr.0,0668:

2ª Esperienza

Materia gr. 0,1350 ha fornito:

CO_2 gr.0,1995; H_2O gr.0,0630

3ª Esperienza (1)
Materia gr. 0,1705, ha dato:

CO_2 gr. 0,2590 ; H_2O = 0,0755

Da cui si ricava

	1ª	2ª	3ª	
C =	40,767 ;	40,303;	41,428	%
H =	5,136 ;	5,185;	4,920	

Eliminando i risultati della 3ª esperienza perchè, come si è notato furono ricavati da una porzione di sostanza non perfettamente pura, e prendendo la media delle due prime, si ottiene la composizione centesimale

C	40,53
H	5,16
O (per differenza)	54,31
	100,00

Con questi numeri si calcola la formola empirica $C_2H_3O_2$ o meglio $C_4H_6O_4$.

Per determinare la formola molecofare o più esattamente, isomolecolare del composto in esame, non ho potuto raccogliere molteplici e differenti dati sperimentali, come il caso richiede, giacchè ho dovuto lottare colla sensibile pocchezza di materia; ciò non ostante ho preparato una piccola quantità di sale di bario, da cui sonosi ottenuti i risultati che seguono:

Sale di bario seccato a 100° gr.0,0725 ha fornito gr.0,077 di solfato di bario, corrispondente a 54,90 per cento di Ba, con cui si perviene approssimativamente alla formola razionale $C_4H_6O_4$: per questa la teoria richiederebbe 54,18 per cento di Ba invece di 54,90.

Siffatti risultati farebbero pensare che la sostanza bianca cristallina ricavata dello Stereocaulon Vesuvianum, invece che nuovo corpo, come in sul principio sospettava, altro non sarebbe che acido succinico, il quale fonde a 180° e contiene C=40,67,H=5,08 %.

Ma non oso presentemente pronunciare sul proposito un giudizio definitivo, per il quale riconosco indispensabili più numerose e decisive esperienze.

Lo scopo della presente notizia preliminare è principalmente quello di prendere data in ricerche, cui spero di potere attivamente rivolgere i miei studi

Laboratorio di chimica del R. Istituto tecnico di Cagliari.

(1) *La sostanza adoperata non era perfettamente pura, era cioè inquinata da un poco di materia resinosa.*

Nuovo metodo per determinare il punto di fusione dei corpi organici;

del Dr. GIORGIO ROSTER.

Il metodo generalmente indicato e preferito per determinare il punto di fusione dei corpi organici, consiste nel porre la sostanza da cimentarsi un tubetto di vetro a pareti sottilissime, e immergerlo allato ad un termometro in un bagno liquido che a piacere a seconda del grado di temperatura che si vuol raggiungere, può essere o d'acqna semplice, o di una soluzione salina, d'olio di paraffina o d'altro liquido.

Per quanto le pareti del tubetto di vetro dove sta la sostanza sieno sottili, per quanto il tubo si collochi vicino al bulbo del termometro, pur tuttavia v'è sempre il caso che la temperatura segnata dal termometro, non sia esattamente quella alla quale si trova la sostanza.

I liquidi si riscaldano sempre in modo ineguale nelle loro diverse zone, e per poco che si osservi un liquido sottoposto al riscaldamento, anche coll'intermezzo di un bagno di sabbia, è facile notare delle correnti che preferibilmente si dirigono del fondo alla superficie, ma che lo attraversano anche in vari sensi, specialmente se il liquido è poco scorrevole e coerente come i bagni d'olio e di paraffina.

Per ovviare a questo inconveniente non basta, come si consiglia da taluno, insufflare nel liquido per mezzo di un tubo dell'aria, allo scopo di mantenere uniforme la temperatura del bagno.

Altro inconveniente che si ha usando i bagni liquidi, sia pure adoperando il calore mediato ed usando precauzione e lentezza nel riscaldarli, è che una volta arrivati alla temperatura alla quale si fonde la sostanza provata anche moderando o spengendo affatto il fuoco, la temperatura seguita sempre a salire, e così la sostanza viene ad essere esposta ad un calore maggio di quello che ha bisogno per fondersi, o come si dice ad una soprafusione.

Il Terreil proponeva un nuovo metodo (*Bull. de la Soc. Chim. de Paris* 1879 *pag.* 155). Egli colloca una piccola quantità di sostanza sullo stesso bulbo del termomntro. Per far ciò, fonde a parte una porzione di sostanza e con l'ajuto di una punta affilata, riscaldata leggermente, che immerge nel liquido fuso, depone una goccioletta di questo sul bulbo del termometro Allora espone l'istrumento al di sopra di una fiamma a gas ad una distanza tale che la colonna di mercurio salga lentamente. Quando la sostanza entra in fusione nota la temperatura e lascia raffreddare lentamente fino al momento della solidificazione che nota del pari. Ripete l'esperimento più volte scaldando e lasciando raffreddare.

Il metodo proposto dal Terreil è buono ed è originale per quanto si referisce al modo di collocare la sostanza; perocchè con quel processo siam certi che il corpo subisce esattamente la medesima temperatura segnata dal termometro. Non è buono nè scevro d' inconvenienti nelle altre sue parti. Infatti il fonder prima la sostanza a parte per collocarla

quindi sul bulbo del termometro, se può convenire alla massima parte delle sostanze, non è applicabile per alcune rarissime (ac. litofellico) che fuse una prima volta non fondono più le volte successive alla medesima temperatura.

Dove però il metodo del Terreil è grandemente difettoso, è il modo da lui prescelto per il riscaldameto. Per quanto si usino le precauzioni le più delicate, è impossibile che la fiamma che deve riscaldare direttamente to strumento, resti ferma; è impossibile che operando il riscaldamento all'aria aperta e libera, questa si mantenga sotto e intorno al bulbo ad una temperatura uniforme. Qualunque piccola corrente che agisca direttamente sulla fiamma o che sposti l'aria circumambiente il termometro, sarà ragione sufficiete perchè la temperatura discenda invece di salire, o divenga saltuaria. A questo si aggiunga che con tal modo di riscaldamento il bulbo non verrà uniformemente riscaldato in tutte le sue porzioni, e la parte inferiore sarà sempre quella che avrà maggior calore.

Per ovviare agli inconvenienti da me segnalati nel metodo generalmente usato dei bagni liquidi, e in quello recentemonte proposto dal Terreil, io propongo un altro metodo da me immaginato, e ripetutamente sperimentato.

Nel mio metodo adottato l'idea suggerita dal Terreil di porre cioè la sostanza direttamente sul bulbo del termometro, e sostituisco ai bagni liquidi, o al modo di riscaldamento usato dal Terreil, il bagno di aria confinata —Collocando però la sostanza sul bulbo del termometro, non seguo la raccomandazione del Terreil di porvela già fusa, ma ve la metto come si trova in natura, e, perchè collocata in questo modo e in questo stato non cada, pongo il termemetro orizzontalmente, e dentro una stufetta ad aria di speciale costruzione - Il termometro da adoperarsi può essere uno degli ordinari istrumenti, perochè la sostanza che deve sempre usarsi in piccolissima dose, sta benissimo e rimane sul bulbo qualunque forma o dimensioni abbia. -- Sarà però da preferirsi un termometre a grosso bulbo, specialmente per le sostanze che fondono al di sopra di 100°, onde, una volta ottenuta la fusione, il raffreddameto si faccia lentamente, ciò che permette di cogliere con precisione il momento della solidificazione. Si può anche adoperare un termometro a bulbo piatto e grande, e ciò perchè la sostanza, anche se usata in maggior quantità, vi resti sopra più comodamente.

Dissi già che come ambiente di riscaldamento preferivo il bagno di aria confinata, perché in questo gas la temperatura si diffonde e si mantiene più uniformemente che nei bagni liquidi. L'apparecchio che ho immaginato per ottenere il bagno d'aria è una piccola stufa come appresso costruita.

Un tubo d'ottone a grosse pareti (2 a 3 mill) del diametro di poco più di tre centimetri, e della lunghezza di 35 centimetri serve di camera d'aria, ed è dentro a questo che dev'essere posto orizzontalmente il termometro che sostiene la sostanzza. Questo tubo è chiuso ad estremità, aperto all'altra. (1) In corrispondenza della estremità aperta ed alla di-

(1) *All'estremità chiusa è collocato un tubetto che può servire al bi-*

stanza di 5 centimetri, esiste nelle pareti del tubo una piccola finestra di forma trapezoidale, guarnita di un vetro che la chiude ermeticamente, e che permette di vedere facilmente nell'interno del tubo.— Questo tubo è protetto esternamente, non però in tutta la sua lunghezza da un secondo tubo molto più largo, che gli forma come un manicotto, e che è un vero tamburo chiuso alle due estremità, ma che può essere fatto scorrere sul tubo interno. Il tamburo è del pari che il tubo interno, di ottone; ha una lunghezza di 17 centimetri, ed un diametro di 8, dimodochè lascia fra lui e il tubo interno uno spazio anulare di aria dello spessore di circa 2 centimetri, e che circonda il tubo interno per tutta la lunghezza che ha il tamburo. Questo porta, come l'altro tubo, una finestra, molto più grande però dell'altra, ma guarnita al pari di essa di un vetro e che è più vicina ad una estremità che all'altra. Questa finestra, che nella posizione normale del tamburo deve corrispondere a quella del tubo, permette di vedere l'interno della camera d'aria.

Ecco adesso come si adopera l'apparecchio descritto, e come si procede all'operazione.

Collocato orizzontalmente il termometro e fissatolo in questa posizione sopra un sostegno, si mette sul bulbo una quantità di sostanza grossa come una capocchia di spillo.—Sopra un altro sostegno si fissa pure orizzontalmente, l'apparecchio che deve servire da camera d' aria o stufa, in modo che l' estremità del tubo che è chiusa rimanga nella morsa del sostegno, e che l'asse del tubo interno corrisponda all' asse del termometro. Ciò fatto si fa avanzare la stufa verso il termometro, in modo che questo v'entri dentro e si collochi esattamente nel centro, e che il bulbo venga a corrispondere in faccia alla finestra guarnita di vetri Fatto allora scorrere il tamburo in modo che la finestra di questo corrisponda alla finestra del tubo interno, si accende sotto il tamburo dall'estremità opposta a quella dov'è la finestra, e perciò lontano dal punto dove sta il bulbo del termometro, una lampada a gas. Quando la temperatura nell'interno del tubo ha cominciato ad elevarsi, e che si creda peter essere scomparsa qualunque traccia di umidità nella camera d' aria, allora si guarnisce l' estremità del tubo interno che era restata aperta con un tampone di ovatta che circondi l'asta del termometro. Questo tampone che non impedisce l'uscita dell'aria dilatata dall'interno della stufa, si oppone anche al raffreddamento della camera d'aria per correnti che potrebbero penetrarvi dall' esterno. Avendo disposto le cose in tal modo, e avendo regolata la fiamma del gas proporzionatamente alla temperatura che si vuol raggiungere, il calore sale in modo *lento* e *graduato*, anche usando di un termometro sensibilissimo diviso in quinti di grado, e una volta spento il fuoco discende altrettanto lentamente.

I benefizi che si ottengono dall' uso della stufa e dal metodo ch' io propongo per la determinazione del punto di fusione dei corpi organici si rendono abbastaza manifesti.

Noi abbiamo infatti la sicurezza di sottoporre la sostanza al mede-

sogno per introdurre e far passare nel tubo una corrente di aria o di altro gas.

desimo grado di calore segnata dal termometro. Abbiamo la sicurezza che la camera d'aria che circonda il bulbo del termometro e per conseguenza la sostanza, si mantiene ad una temperatura uniforme, prima perchè nell'aria il calorico si diffonde più equabilmente che in un liquido, poi perchè il tubo metallico che circonda il termometro è alla sua volta riscaldato in tutte le sue parti da un anello d'aria. che a sua volta riceva il calore da un secondo tubo metallico. Il calore nei metalli diffondendosi in modo uniforme e graduato, ed avendo nel nostro caso la sorgente calorifera distante dal punto che corrisponde al bulbo del termometro, siam sicuri, che le pareti del tubo che circondano l' istrumento si riscalderanno uniformemente in tutte le loro parti, e che per conseguenza la superficie del bulbo sarà del pari in ogni sua parte sottoposta alla medesima temperatura, mentre il calorico si comunicherà in modo lento tanto quando sale, tanto quando scende.

Esperimenti più volte ripetuti, i resultati avuti, mi hanno persuaso essere il mio metodo preferibile a quelli finora usati.

Ricerche intorno alla podofillina:

del Prof. ICILIO GUARESCI.

Gli alcaloidi ed i glucosidi sono tra le sostanze del maggiore interesse per la tossicologia ma intorno a molti di questi corpi, le nozioni che abbiamo sono ancora assai incerte. Non è raro il caso che si confondano sostanze veramente a funzione alcalina, quali appunto gli alcaloidi, con altre che sono invece glucosidi. La digitalina, la solanina, la convolvulina, la jalappina, la saponina, l'elleborina ecc. ecc. sono veri glucosidi. Intorno a molti di questi le ricerche difettano assai e se ne conosce poco più che il nome.

La *podofillina* è una sostanza di natura ancora mal definita che fu proposta come medicamento già da alcuni anni; specialmente è usata in Inghilterra come alterante, colagogo, ecc. (Schroff, *Trattato di materia medica e terapeutica* 1874 p. 455).

È su questo composto che ho rivolto ora le mie indagini, dalle quali risulta principalmente che la podofillina è un glucoside, o meglio, e un miscuglio tra i cui componenti vi ha un glucoside.

La podofillina si estrae dal rizoma di alcune piante della famiglia delle *Berberidee* (e non delle *Ranunculacee* come asseriscono erroneamente alcuni autori) e principalmente dai *Podophyllum peltatum* che si trova nell'America del Nord. Il rizoma del podophyllum peltatum è venefico ad alta dose ed è usato molto negli Stati Uniti ove è conosciuto col nome d'*Ipecacuana della Carolina.*

Le ricerche fatte sino ad ora sulla podofillina si riferiscono solamente alla sua estrazione ed all'azione fisiologica; ed intorno a questi argomenti

si conoscono le ricerche di Parrish (1), di Cadbury (2) di Buchheim e Credner (3) e di Delpch (4),

Le ricerche fisiologiche e mediche di E. Schmidt, Percy, Anstie, Stille, Bennett, Harway Allen, Buchheim e Credner sono brevemente riassunte da A. e Th. Husemann nell' eccellente Trattato sulle *Materie contenute nelle piante* (5).

Nei diversi autori però troviamo delle contradizioni anche solamente intorno ai caratteri fisici ed alle proprietà principali della podofillina. Alcuni, per esempio, la descrivono come una sostanza insolubile nell'acqua (Parrish) altri solo in parte solubile (Delpech). Da alcune ricerche di Power (6) sembra risultare che la resina estratta coll' alcool dal podophyllum si componga di due diverse sostanze, una solubile nell' etere e l'altra insolubile; la prima agirebbe più energicamente sull'organismo animale che non la parte insolubile nell'etere.

In alcuni libri è detto che « *la podofillina è in iscaglie brillanti, solubili nell'acqua bollente, l'alcool , l'etere* »; ma io non ho potuto riscontrare queste proprietà in nessun campione di podofillina commerciale. Io ho esperimentato con podofillina proveniente da due fabbriche di prodotti chimici, tedesche, e debbo far notare che le due podofilline erano alquanto diverse per alcuni caratteri fisici; l' una aveva un odore viroso intenso simile a quello della cicutina, l'altra invece era quasi inodora; la prima era di un color caffè scuro, la seconda aveva un colore molto più chiaro. Tanto l' una che l'altra erano parzialmente solubili nei diversi solventi. La così detta podofillina è solubile in parte nell'acqua bollente dalla quale si depone, per raffreddamento, una sostanza quasi incolora; di questa dirò in altra occasione. Nell' alcool si scioglie in gran parte. Il cloroformio la scioglie quasi tutta dando un liquido incoloro; nel petrolio, benzina e solfuro di carbonio si scioglie solo in parte; ancora meno si scioglie nell'alcool amilico. È solubile in gran parte nell'etere, il quale ne scioglie circa due terzi; infatti nelle due podofilline da me esaminate trovai:

1.ª

Residuo insolubile	Parte solubile
35,6 %	64,4 %
36,9 %	63,1 %

2.ª

Residuo insolubile	Parte solubile
2,65 %	73,5 %

(1) Parrish. *Journ. d. Chim. Med.* 1862, VIII, p. 740.

(2) Cadbury, *Pharm. Journ. Trans.* XVIII, p. 179.

(3) Buchheim e Credner. *N. Jahr.* XXXII, p. 224.

(4) Delpech, *Journ. de Chim. et Pharm.* 1873, XVIII, p. 412.

(5) A. e Th. Husemann, *Die Pflanzenstoffe in Chemischrer, Physiologischer, Pharmacologischer und Toxikologischer Hinsicht.* Berlin 1871, p. 1126.

(6) *Jahrsberichte f. chem.* 1872 p. 801, e 1874 p. 922.

Evaporato l'etere rimane una materia resinosa, gialla, in scagliette quasi insolubili nell'acqua, fusibile verso 90-100°. La parte insolubile nell'etere contiene, come dirò più innanzi, un glucoside. Farò notare come la podofillina che si scioglie di più nell' etere cioè la 2.ª sia quella che aveva odore viroso meno intenso.

La podofillina si scioglie perfettamente nell'acido solforico con color bruno e perde affatto il suo odore. Nell'acido nitrico (a 1, 4 d.) a caldo si scioglie con sviluppo di NO_2 ed il liquido, tra gli altri prodotti contiene dell'acido ossalico. La soluzione acquosa di podofillina scolora prontamente la soluzione di permanganato di potassio. Esaminerò in seguito i prodotti di ossidazione che fornisce. La podofillina non contiene azoto.

La soluzione acquosa di podofillina, ha reazione acida, si colora in giallo bruno cogli alcali, non precipita cogli acetati di piombo nè con altri sali metallici. Riduce a caldo il nitrato d'argento. Non dà *nessuna* reazione degli alcaloidi coi reattivi generali di questi, compresi quelli indicati dal prof. F. Selmi.

La soluzione acquosa riscaldata, e meglio cogli alcali, manda odore viroso assai intenso.

Azione dell' emulsina. L' emulsina che impiegai in queste ricerche ed in altre che si riferiscono a glucosidi fu preparata nel seguente modo: il panello delle mandorle dolci dopo estratto l'olio, si stempera in 2 ½ volte il suo peso d'acqua e si lasca a sè per alcune ore. Col torchio si estrae il liquido che poi si tratta con alcune goccie di acido acetico. Separato il precipitato ottenuto, si tratta il filtrato con alcool; in questo caso si precipita l'emulsina in fiocchi, si raccoglie, si lava, si asciuga, poi si essicca lasciandola sopra l'acido solforico. Dopo disseccazione si ottiene facilmenle in polvere di un bianco grigiastro. Ottenni così un'emulsina, non pura, ma che però ha un'azione assai energica ed in pochi istanti sdoppia facilmente, l'amigdalina, la salicina ecc.

La podofillina trattata con acqua e poca emulsina e lasciando il liquido a sè o scaldando di tanto in tanta a 30-40°, fornisce un liquido nel quale si dimostra la presenza del glucosio. Non ho però ancora studiato la reazione in modo da separare la sostanza che si forma insieme al glucosio; come ho fatto invece coll' acido solforico diluito. Si noterà però che la soluzione di podofillina ha, benchè lievissima, un'azione riducente sul liquido di Fehling.

Azione dell' acido solforico diluito. Appena si scalda per qualche tempo della podofillina con acqua acidulata d' acido solforico il liquido assume reazione manifesta di glucosio.

Grammi 22 di podofillina furono fatti bollire per alcune ore con 480 gr. d' acqua a cui furono aggiunti 20 gr. di acido solforico. Una buona parte della podofillina si scioglie, lasciando una materia resinosa nera che resta fusa nel liquido caldo Per raffreddamento si depone una materia polverulenta. Il liquido freddo filtrato fu neutralizzato con carbonato di bario, filtrato, evaporato e trattato con acetato di piombo. Dal liquido separai il piombo coll'acido solfidrico, filtrai ed evaporai. Nel residuo riscontrai una quantità notevole di *glucosio*. La materia polverulenta depostasi per raffreddamento è completamente solubile nell'alcool, si scioglie in gran parte nell'acqua bollente dalla quale si separa in forma di polvere quasi bianca.

Ottenni glucosio dalla porzione della podofillina insolubile nell'etere ma non da quella solubile nell'etere. Non ho ancora potuto separare allo stato di purezza il glucoside contenuto nella parte insolubile nell' etere e stabilire qual'è la natura dell a sostanza che fornisce insieme al glucosio.

Azione della potassa fusa. Grammi 50 di podofillina in polvere furono aggiunti a poco a poco a 150 gr. di potassa fusa con pochissima acqua, in larga cassula d'argento. Quando fu diminuito di molto lo sviluppo dei gaz cessai di riscaldare, trattai il prodotto con 4 volte il suo peso d'acqua e neutralizzai con acido solforico diluito, sino ad acidità. Si separò una buona parte di resina. Il liquido filtrato, che era rosso scuro, fu agitato a più riprese con etere. Evaporato il liquido previa distillazione della maggior parte dell'etere, lasciò un residuo solubilissimo nell'acqua con color rosso scuro. Precipitai la soluzione con acetato di piombo ed il precipitato giallo-carneo fu raccolto e lavato.

a) *Precipitato.* Fu sospeso in acqua e decomposto con acido solfidrico; il liquido filtrato fu evaporato. Ripetei di nuovo il trattamento con acetato di piombo e decomposizione del precipitato con acido solfidrico. Ottenni per evaporazione un liquido denso, a reazione acida, che si colora molto all' aria e che pare contenga dell' *acido ossisalicilico* ma non ho sino ad ora potuto ottenere nulla di ben definito. La soluzione diluita si colora col percloruro di ferro, in un magnifico azzurro che passa al rosso vivo coll'ammoniaca o col carbonato di sodio.

b) *Soluzione acquosa.* La soluzione acquosa separata dal precipitato piombico è incolora. Evaporai sino a piccolo volume tanto da scacciare l'acido acetico poi aggiunsi acqua e carbone animale e feci bollire. Così trattai pure il liquido proveniente dal secondo trattamento con acetato di piombo Il liquido filtrato ed evaporato diede de' bei cristalli quasi incolori i quali al microscopio si dimostrano come grossi prismi corti. Questi cristalli hanno tutti i caratteri dell' *acido paraossibenzoico.* Le acque madri danno un prodotto che ha le reazioni della *pirocatechina.*

Ottenni circa 1 gr. di prodotto; quantità rilevante, quando si pensa che furono impiegati soli 50 gr. di sostanza e di che questa solo una parte fu decomposta dalla potassa fusa. Darò maggiori particolari intorno a questi prodotti quando avrò esperimentato con circa 1 kil. di materia almeno. Sottoporrò in seguito all'azione della potassa, separatamente la parte della podofillina che contiene il glucoside e la parte solubile nell'etere.

Secondo Bernatzih (in Schroff *Trattato di Materia medica e Terapeutica* p. 454) sembra che la Jalappina ed i suoi prodotti di trasformazione non si trovino nè nell'urina nè nelle altre escrezioni; sarebbe completamente bruciata entro l'organismo. Io non ho ancora pututo fare delle ricerche simili colla podofillina.

Da queste ricerche, ancora assai incomplete, si può intanto concludere che:

1.° La così detta *podofillina* è un miscuglio di due sostanze almeno un *glucoside* ed una *resina.*

2.° Il glucoside è contenuto nella parte della podofillina, insolubile nell'etere, la resina invece è la parte solubile.

3.° Per l'azione della potassa fusa fornisce dei prodotti appartenenti alla serie aromatica.

4.° Per alcuni caratteri la parte della podofillina insolubile nell'etere rassomiglia alla *convolvulina* ed alla *turpetina* di Spirgatis.

Siena, R. Università, 1879.

La Meteorite di Albarello. Studio chimico:

di PIETRO MAISSEN.

(Annuario dei Naturalisti, Anno XII-Modena)

L'autore ha analizzato la meteorite caduta ad Albarello verso la metà di luglio 1766, e la ha trovato composta nel modo seguente:

Ferro	4,33187	corrispondente	1,4516 Oktibehite 3,6231 Ferro nativo oppure 1,6592 Teanite 3,4029 Ferro nativo
Nichelio	0,73032		
Cobalto	0,10465		
Solfo	2,36360	corrispondente a	6,4999 solfuro di ferro (Fe S) 40,81756 parte solubile nell'acido cloridrico 45,41446 parte insolubile nell' acido cloridrico
Anidride silicica	35,91363		
Ossido ferroso	24,31363		
» di maganese	traccie		
« alluminico	4,47937		
« magnesico	22,77351		
« calcico	2,07278		
« potassico	0,44005		
« sodico	1,63657		
Cromo	traccie		
Totale	99,15998		
Comp. non determinati e perdita	0,84002		
	100,00000		

Il silicato solubile nell' acido cloridrico si avvicina molto nella sua composizione all' *olivina*, mentre il silicato insolubile pare che consista principalmenta di *bronzite*.

Ricerche chimiche sulle incrostazioni gialle della lava vesuviana del 1631;

di ARCANGELO SCACCHI.

(Letta il 13 dicembre 1879 alla R. Accademia di Napoli)

Gl'immmensi torrenti di lava usciti dal Vesuvio nell'incendio del 1631 hanno assai spesso le pareti delle loro fenditure tappezzate da esilissime croste verdi, alle quali più rare se ne associano altre di color giallo che con le prime d' ordinario si mescolano e si con fondono. Nei saggi fatti per determinare la chimica composizione di questi incrostamenti, e principalmenle di quelli nei quali quando più e quando meno distinto si manifesta il colore giallo, ho avuto tali reazioni da farmi sospettare in essi la presenza di un corpo semplice diverso da quelli fin' ora conosciuti. L'esposizione delle principali reazioni avute in questi saggi forma l'oggetto della presente memoria, che intendo pubblicare come notizia preliminare per prender data delle prime investigazioni. E se le future ricerche confermeranno ciò che ora potrebbe sembrare soltanto probabile, propongo distinguere il nuovo corpo col nome di *Vesbio* (1), e col nome di *Vesbina* le croste gialle.

La sottiglienza delle riferite incrostazioni, e la loro forte aderenza alla roccia non permettono distaccare della sostanza discretamente pura quanto basta per servire alle chimiche indagini. Quindi mi sono appigliato al partito d'immergere nell'acido cloroidrico molto allungato i pezzi di lava ai quali esse aderiscono. In poco d'ora le coste si sciolgono colorando in azzurro la soluzione. Questa intanto non contiene che piccola quantità di vesbio, trovandosi in essa abbondante il rame, ed in gran

(1) Vesbio o Vesvio *antico nome del Vesuvio ricordato da Galeno* (de morbis curandis, *lib.* 5, *c.* 12).

Mi son pure deciso a non ritardare la pubblicazione di questa memoria per dar notizia delle incrostazioni gialle che costituiscono una specie mineralogica non conosciuta fin'ora tra i prodotti vulcanici; e quando anche venisse pruovato per le future ricerche che il vesbio sia uno dei corpi già noti, potrà rimanere il nome di vesbina alle croste gialle. Quanto alla composizione chimica della vesbina, posso dire soltanto che sia essenzialmente formata di acido vesbico e di allumina, essendo l' allumina l' ossido basico che vi ho riconosciuto più abbondante. Nè è possibile nello stato presente delle nostre conoscenze eseguirne l'analisi quantitativa; dappoichè ignoriamo ancora un metodo discretamente esatto per separare l'acido vesbico dalle basi per determinarlo quantitativamente. Le condizioni nelle quali la vesbina si è prodotta nelle fenditure della lava saranno argomento di altro lavoro.

Le incrostazioni verdi che sono assai più abbondanti delle gialle vanno riferite all' atacamite. All' atacamite ed alla vesbina si associa talvolta l'azzurrite; ma non vi ho mai trovato la malachite.

copia disciolta la silice e le basi dei silicati che costituiscono la lava. Il miglior metodo che ho fin' ora trovato per ottenere un composto di vesbio dalla soluzione cloroidrica consiste nel portarla a perfetta secchezza alla temperatura alquanto maggiore di 170°, e riprendere il residuo secco e polverizzato con acqua stillata. Questa discioglie la maggior parte del rame e gli alcali ed altre basi, che qui non occorre noverare, allo stato di cloruri, restando insoluta principalmente la silice ed un composto di vesbio, e non poche materie sottilmente polverose che per decantazione non si dura fatica a separare dal deposito più grave formato in massima parte di silice e del composto di vesbio.

Su questo deposito così ottenuto versando acido cloridrico concentrato, ed agevolando l'azione dell'acido col riscaldamento resta insoluta la silice che si separa col mezzo della filtrazione. La seconda soluzione acida che se ne ottiene è ancora essa portata a secchezza a circa 170°, il residuo secco dà con l' acqua stillata una parte solubile che colora in verde la soluzione ed una parte insolubile di colore nerastro. Raccogliendo la parte insolubile sul filtro, e lavata sino a che le acque di lavanda escono affatto scolorite, e non dànno reazione di rame col prussiato giallo di potassio, essa rimane di color verde fosco.

§ 1. — *Vesbiato di colore verde fosco.*

Sulla medesima sostanza di color verde fosco, che fin'ora non ho potuto procurarmi in quantità maggiore di tre grammi, ho eseguito le ricerche che sommetto al vostro giudizio; e non mi tratterrò lungamente ad esporre tutte le complicate reazioni avute dalle sue soluzioni acide, bastandomi dire soltanto ciò che torna utile allo scopo del mio lavoro. Per i saggi che saranno in seguito esposti si vedrà che contiene, oltre il vesbio, una discreta quantità di alluminio e di ferro, un po' di piombo, e quantunque assai scarsa un po' di rame; vi si rinviene altresì piccolissima quantità di acido solforico

Essa è di apparenza terrosa molto igrometrica. Prosciugata per molti giorni all'aria libera e poi disseccata a 130° ha perduto 15,35 per cento del suo peso, e poi ha ripreso quasi per intero il peso perduto dopo un giorno di esposizione all' ambiente. Riscalda a 170° la perdita è giunta a 18,21 per cento senza mutarsi per nulla le sue qualità apparenti. Arroventata in crogiuolo di platimo sulla fiamma della lampada Berzelius dopo il diseccamento a 170°, è divenuta di color bruno senza fondersi, ed il suo peso si è scemato di 12,18 per cento. Fusa col sale di fosforo dà alla fiamma esterna vetro di colore giallo, al quale si mescola un po' di bruno e di rosso, e vetro verde alla fiamma interna.

Sia la sostanza di color verde fosco, sia il residuo bruno che si ottiene dopo averla arroventata, sono solubili negli acidi cloroidrico, nitrico e solforico, producendosi soluzione di color verde; ed in queste soluzioni è notevole la reazione che si ha con l'idrogeno solforato, il quale produce precipitato bruno floccoso ed il colore della soluzione si muta in bellissimo azzurro intenso.

Il colore azzurro in diversi casi mi si è manifestato nelle soluzioni che contengono il vesbio; e sono circa tre anni che avendo preso ad

analizzare le incrostazioni verdi e gialle della lava vesuviana del 1631, dopo averne fatta soluzione negli acidi, e precipitato dalla medesima l'ossido di rame con la potassa adoperata in quantità eccedente, mi avvenne osservare il liquore filtrato di colore azzurro. E dall'inatteso risultamento di questo saggio, di cui non mi era dato intendere la cagione, ebbi il primo sospetto della presenza di un novello corpo nelle croste gialle. Con i successivi esperimenti le svariate imprevvedute reazioni sempre più convalidandomi nel concepito sospetto, non ho avuto la fortuna d'indovinare la strada che in breve mi avesse condotto a conclusioni, quali le avrei desiderate, sodisfacenti. E nell'idea di dover trovare un ossido basico, vagando tra tante reazioni, che non sempre avvenivano allo stesso modo, senza potermi rendere ragione delle medesime, se non fosse stata la naturale ostinazione, avrei lasciato di continuare in una ricerca che mi si presentava infruttuosa.

Intanto debbo ritornare sul precipitato bruno ottenuto con l'idrogeno solforato. Esso è in gran parte formato di solfo, al quale trovasi pure unito un solfuro. L'acido cloroidrico non ha su di esso sensibile azione; al contrario l'acido nitrico energicamente scompone il solfuro svolgendosi vapori rossastri e lasciando gran copia di solfo depositato. Esposto in piattello di platino su piccola fiamma, si accende; e continua a bruciare da sè come lo zolfo, lasciando residuo nero; e questo fortemente arroventato, lascia altro residuo più scarso di colore giallo macchiato di punti neri. Il solfuro di carbonio ne scioglie gran parte, depositando con la spontanea evaporazione lo zolfo disciolto, e lasciando la parte insoluta di colore nericcio. Sì il residuo gialliccio rimasto dopo il menzionato arroventamento, come l'altro residuo nericcio lasciato dal solfuro di carbonio, si sciolgono nell' acido nitrico, il primo lentamente, l'altro con rapida effervescenza producendosi soluzione verdiccia Egli è però manifesto che con l' idrogeno solforato si ha un' azione riduttrice nel tempo stesso che si produce un solfuro. Quanto al solfuro depositato mi sono assicurato con opportuni saggi essere in gran parte formato di solfuro di piombo con poco solfuro di rame. E l' azione riduttrice, almeno in parte, va riferita al sesquiossido o sesquicloruro di ferro che passa al grado di ossidazione minore; siccome mi si è fatto manifesto per la reazione dei sali ferrici avuta nella soluzione col solfocianuro di potassio prima della precipitazione con l'idrogeno solforato, e per la reazione dei sali ferrosi col prussiato rosso di potassio dopo la medesima precipitazione.

Quanto al colore azzurro che si manifesta nella soluzione dopo la precipitazione con l'idrogeno solforato ce ne occuperemo in seguito.

§ II. — *Vesbiati alcalini.*

Altri caratteri di maggiore importanza si hanno fondendo col nitro o con i carbonati alcalini la primitiva sostanza di color verde fosco, o il residuo che si ha dopo il suo arroventamento. Nell'atto della fusione si produce effervescenza dovuta allo sprigionamento dell'acido carbonico nel caso siasi fatto uso di un carbonato alcalino, e seguita da svolgimento di vapori rossastri adoperando il nitro. Avviene in queste operazioni lo stesso che avverrebbe se col nitro o con i carbonati alcalini si

fondesse un fosfato che abbia per base un ossido metallico. Per questa ragione possiamo ritenere che un acido non volatile, come l'acido fosforico, e che abbia per base il vesbio, siasi combinato agli alcali, e durando in questo concetto lo diremo acido vesbico e vesbiati le sue combinazioni con gli ossidi.

Dopo la fusione con gli alcali si ha sempre il vesbiato alcalino bianco unito a polvere di color rosso di varie gradazioni che ad esso non si mescola nella massa fusa.

I vesbiati alcalini in tal guisa ottenuti sono facilmente solubili nell'acqua, dànno soluzioni neutre alle carte reagenti, e non contraddistinte da alcun colore. Nondimeno se ad esse si aggiunge un acido, appariscono distintamente colorate Gli acidi cloroidrico, nitrico e solforico le colorano in giallo simile al colore giallo dei cromati alcalini, e riscaldate acquistano color verde azzurrino; lo stesso color verde azzurro si manifesta lasciando le soluzioni gialle per qualche tempo esposte all'aria. Gli acidi organici colorano pure le soluzioni dei vesbiati alcalini, con qualche differenza del colore che si manifesta, e talora con qualche differenza secondo la diversa maniera di sperimentare. L'acido acetico ed il succinico dànno colore giallo di croma che non si muta col tempo, l' acido citrico dà lo stesso colore più pallido, l'acido tartarico dà colore rosso di giacinto persistente, e l'acido ossalico dà colore giallo verdiccio che in breve diventa verde e poi verde azzurro.

Le soluzioni dei sali metallici d'ordinario sono precipitate dalle soluzioni dei vesbiati alcalini, i precipitati sono solubili nell'acido nitrico e variamente colorati secondo l'ossido metallico che trovasi disciolto. Con i nitrati di piombo, di argento e di sottossido di mercurio si hanno precipitati gialli di colore sbiadito col primo, e tendenti al rosso con gli altri. Il precipitato che si ha col nitrato di uranio è dello stesso colore giallo che distingue i sali uranici. Sono notevoli i precipitati che si ottengono col solfato di zinco e col solfato di rame. Col primo il precipitato è azzurro sudicio, che raccolto sul filtro inverdisce ed il liquore filtrato è di color verde gialliccio; col secondo il precipitato è verde gialliccio e dello stesso colore è il liquore filtrato. Con i solfati di cobalto e di nichelio i precipitati sono scarsi ed hanno gli stessi colori delle soluzioni di questi sali quantunque più sbiaditi. Col solfato di cadmio si ha precipitato bianco; ed il solfato di manganese fa eccezione alla regola generale che non dà origine ad alcun precipitato, e quel ch'è più notevole, la soluzione acquista color giallo intenso. Essendo entrato in sospetto che questa singolare reazione provenisse dall'essere la soluzione manganosa acida, ho arroventato il solfato di manganese prima di farne soluzione, ed ho avuto lo stesso risultamento. Con i sali delle terre alcaline si hanno precipitati bianchi solubili nell'acido nitrico.

Debbo intanto avvertire che tali dei menzionati precipitati lungamente lavati vanno soggetti a scomporsi; ma di questa secondaria reazione non occorre per ora occuparci.

Con l'idrogeno solforato si ha forte intorbidamento bruniccio; col riposo si raccoglie deposito bruno e la soluzione resta colorata in bruno rossiccio. Nel liquore così colorato aggiungendo acido cloridrico, si ha precipitato nericcio, restando la soluzione scolorita. Ma delle reazioni

che si hanno con l'idrogeno solforato nelle soluzioni che contengono il vesbio si dirà più diffusamente in seguito.

L' aver prodotto i vesbiati alcalini è stato fin' ora il più importante risultamento ottenuto, specialmente perchè mi ha fatto comprendere che non bisognava persistere nella ricerca di un ossido basico. D'altra parte non ho trascurato fare la pruova per avere i vesbiati cristallizzati; e costretto a sperimentare su piccole quantità, ho dovuto limitarmi a fare il saggio col solo vesbiato di potassio. Avendo presente le accortezze che la lunga pratica mi suggerisce per avere nitidi cristalli, e considerando che cól vesbiato vi era pure non piccola parte di nitrato potassico, ho riposto la soluzione satura a 100° in piccolo cristallizzatoio coverto con lastra di vetro, e l'ho fatto lentamente raffreddare. Separato per decantazione il liquore cristallizzante dai cristalli depositati, e concentratolo di nuovo a circa 100°, l'ho pure conservato in cristallizzatoio chiuso, ed ho ripetuto più volte questa operazione sino a non rimanere che piccola quantità di soluzione.

I primi cristalli sono stati di nitro con l' abituale loro forma trimetrica ortogonale. Verso le ultime cristallizzazioni ho avuto alquanti nitidi cristalli romboedrici della forma propria del nitrato di sodio, i quali estratti dalla soluzione si sono in breve appannati e divenuti scabri superficialmente; e ciò mi porta a credere che siansi metamorfizzati. Avendo sciolto in acqua stillata uno di essi, ed avendo aggiunto alla soluzione un po' di acido cloroidrico, non è comparso il colore giallo che mi avrebbe annunziato la presenza dell' acido vesbico. Quindi ho conchiuso che i cristalli romboedrici erano formati di nitrato potassico che, in particolari condizioni, è già noto, poter prendere la forma romboedrica (1).

Intanto il poco liquore rimasto dopo le ripetute estrazioni dei cristalli di nitro, per poco concentrato, si è disseccato, lasciando nel fondo del cristallizzatoio uno strato bianco di apparenza terroso. Ho dovuto a prima giunta conchiudere che il vesbiato di potassio sia incapace di cristallizzare, e che sia assai più del nitro solubile nell'acqua Ho creduto di più che per la sua grande solubilità fosse deliquescente, ed ho atteso tre giorni per vedere il deposito lasciato nel cristallizzatoio esposto all'aria libera cadere in deliquescenza. Ho trovato invece che versando su di esso acqua stillata si è ridotto in polvere bianca poco solubile in mangiore quantità di acqua, e la soluzione presentava forte reazione alcalina. È facile conchiudere da questo esperimento che il verbiato potas-

(1) *La condizione che nel caso presente ho dato origine alla forma romboedrica del nitrato potassico son di avviso che sia lo stato di forte concentrazione della soluzione, che, tenuta in cristallizzatoio chiuso, non è stata esposta ad alcuna cagione esterna che abbia promossa la produzione dei cristalli. E sono indotto ad avere questa opinione dal perchè, quantunque dopo essersi depositati i cristalli romboedrici la soluzione si trovasse meno concentrata di quel che lo fosse prima, pure quando, aperto il cristallizzatoio, ho estratto il primo cristallo romboedrico, vi è stata un'assai rapida apparizione di molti cristalli di nitro trimetrici ortogonali.*

sico ch'era disciolto in piccolissima quantità di acqua, avendo portato la soluzione quasi a secchezza, si è scomposto, restando l'acido vesbico in forma di polvere bianca pochissimo solubile.

Per questo e per altri fatti che in seguito saranno esposti vi è ragione di credere che l'acido vesbico sia capace col calore di modificarsi acquistando qualità diverse da quelle innanzi possedute. Ma per mettere in chiaro questo argomento occorre maggiore quantità di acido vesbico di quella fin'ora raccolta. Aggiungerò soltanto che mi sono assicurato essere acido vesbico la polvere bianca avuta dalla scomposizione del vesbiato potassico per le reazioni al cannello col sale di fosforo.

§ III. — *Precipitazione dalle soluzioni acide col mezzo dell'ammoniaca.*

Non potendo in queste notizie preliminari, secondo lo stato presente delle mie ricerche, esporre la storia del vesbio cominciando dai caratteri del corpo semplice e procedendo regolarmente alle qualità dei suoi composti, stimo conveniente aggiungere altri fatti, scelti tra i più notevoli registrati nelle note degli esperimenti eseguiti, e che valgono a farci conoscere la differenza del vesbio dagli altri corpi.

Fatta la soluzione della primitiva sostanza verde con acido nitrico, ed essendo questa di color verde gialliccio, se vi si aggiunge poco per volta ammoniaca, in principio si ha precipitato bruno verdastro che si solve rimuovendolo nel liquore acido il cui colore si muta in giallo ed in giallo rossiccio. Quando l'ammoniaca, neutralizzato completamente l'acido, è alquanto eccedente, e sia riscaldata la soluzione sino a discacciare l'ammoniaca eccedente, il precipitato raccolto sul filtro è di colore giallo ed il liquore filtrato di color verde. Lavato il precipitato sino a che le acque di lavanda escono affatto scolorate, e poi continuando ancora il lavacro, l'acqua discioglie lentamente porzione del precipitato senza colorarsi. Ma le acque in tal guisa filtrate se si concentrano, sia per la spontanea evaporazione all'ambiente, sia riscaldandole, esse prendono colore giallo tanto più intenso per quanto maggiore è la concentrazione, e presso gli orli del liquore si produce sedimento di color rosso bruniccio. Quante volte ho concentrato la soluzione gialla con la speranza di ottenere depositi cristallini, facendo variare il modo di evaporazione, non mi è stato possibile d'impedire la formazione della crosta rossobruniccia presso gli orli del liquore; e quando ho tentato la concentrazione col riscaldamento sulla fiamma della lampada ad alcool, simile deposito rosso-bruno si è prodotto nel fondo della capsola toccato dalla fiamma. Continuando per più lungo tempo a lavare il precipitato, le acque di lavanda escono sempre più povere di materie solute sino a non contenerne che minime quantità. Se il precipitato raccolto sul filtro, e così profusamente lavato, si discioglie con acido nitrico e si ripete l'operazione di aggiungere poco volta l'ammoniaca, si ha in principio precipitato giallo, poi verde gialliccio, restando la soluziona scolorata, e questa, come le precedenti acque di lavanda, con la concentrazione ingiallisce.

Siano le acque scolorite, siano quelle ingiallite con la concentrazione, dànno con le soluzioni dei sali metallici le medesime reazioni, tranne

piccole differenze, che sono state esposte discorrendo dei vesbiati alcalini.

Volendo dire qualche cosa del modo come, almeno per ora, possiamo renderci ragione di queste reazioni, sembrami probabile che nel principio della operazione l'acido nitrico abbia disciolto i vesbiati insolubili nell'acqua; indi l'ammoniaca, neutralizzato l'acido nitrico, abbia scomposto in parte i vesbiati disciolti, facendo precipitare l'altra parte dei vesbiati non iscomposta e le basi della parte scomposta dei medesimi vesbiati forse ridotti a vesbiati basici. Quindi nel liquore filtrato si trova disciolto il nitrato ed il vesbiato di ammonio, e può darsi che con le ripetute lavande l'acqua scomponga altresì i vesbiati di recente precipitati. Intanto la soluzione che vien fuori dal filtro scolorita, quando è concentrata divien gialla, forse non tanto per semplice effetto della concentrazione, quanto perchè con la concentrazione si produce qualche cambiamento nella composizione della sostanza disciolta.

Lasciando questo argomento che in seguito potrà ricevere più esatta interpretazione, debbo soggiungere che avendo a mia disposizione buona quantità di soluzione gialla ho supposto di aver trovato la strada per ottenere risultamenti di maggiore importanza, presumendo di potermi procurare una discreta quantità di vesbiato di argento o di piombo puro per servire alla ricerca della quantità di acido combinata agli ossidi metallici, e per ottenere l'acido vesbico isolato. Il risultamento, almeno per le piccole quantità disponibili, non ha corrisposto alle previsioni. Dappoichè col nitrato di argento ho ottenuto è vero abbondante precipitato di vesbiato di argento, che nel caso presente è stato di bellissimo color rosso gialliccio quasi come quello del minio; ma nel lavare il precipitato raccolto sul filtro, mentre le prime acque di lavanda sono uscite scolorate, le successive acque sono uscite colorate in giallo, la qual cosa mi ha dato indizio di alterazioni avvenute nel precipitato con le lavande.

Soggiungerò ancora, perchè meglio s'intenda con quale corpo d'ingannevole variabilità mi sono imbattuto, che tale risultamento era quasi in contradizione con altro saggio precedentemente fatto con la medesima soluzione non concentrata, e però scolorita. In questa soluzione ho avuto col nitrato di argento precipitato di color mattone che ho potuto lavare sino a che le acque di lavanda non hanno dato sensibile reazione dell'argento, ed il liquore filtrato è stato sempre scolorito.

Il vesbiato di argento raccolto in questa operazione col disseccamento ha preso color giallo di ocra; e quantunque la piccola quantità del medesimo non mi promettesse soddisfacenti risultamenti facendo l'analisi quantitativa, pure ho voluto tentare la pruova, proponendomi nel tempo stesso di avere con la scomposiziono del vesbiato di argento l'acido vesbico non combinato ad alcuna base. Con gr.0,1105 della sostanza disseccata a 120° e poi disciolta nell'acido nitrico, ho avuto di residuo insolubile nell'acido gr. 0,001, e di cloruro di argento precipitato con l'acido cloridrico gr. 0,071. Quindi si deduce la quantità dell'ossido di argento contenuto nel vesbiato eguale a gr. 0,0574, che corrisponde a 52,42 per cento della sostanza adoperata. Da questa quantità dell'ossido di argento in parti centesime si ottiene altresì il peso equivalente dell'acido vesbico eguale a 105,29; e supponendo l'acido vesbico, come l'acido molibdico, della formola VbO_3, si dedurrebbe il peso equivalente del vesbio

eguale ad 81,29. Supponendo l'acido vesbico della formola VbO_5, come l'acido vanadico, si avrebbe il peso equivalente del vesbio eguale a 65,29 (1).

Tenendo in quel poco conto che meritano queste conclusioni dedotte da sostanze di cui non era assicurata la purezza, darò termine a questo paragrafo coll'esporre le qualità rinvenute nell'acido vesbico. Nella soluzione filtrata dal cloruro di argento ho precipitato con l'acido cloroidrico l'argento del nitrato adoperato in eccesso. Quindi è che nel liquore separato dal precipitato si trovano soltanto gli acidi cloroidrico, nitrico e vesbico. Esso ha tinta gialliccia assai sbiadita, e posto nella stufa a circa 110° per concentrarlo, senza che si fosse mutato il colore, quando si è ridotto a circa due terzi, ha cominciato a depositare presso gli orli sottile crosta di color rosso-fosco. Procedendo la concentrazione, la crosta rosso-fosca si è distesa sulle pareti della capsola in ragione che il livello del liquore per la evaporazione è divenuto più basso. Quando lo svolgimento del cloro è stato abbondante ed il liquore si è ridotto a meno di un quarto, il suo colore è divenuto azzurro. E quando in fine nulla più rimaneva ad evaporarsi alla temperatura di 110°, le pareti della capsola sono rimaste tappezzate di esile crosta di color rosso-bruno che nel fondo era di color rosso-amaranto.

Le altre qualità, oltre il colore, osservate in questa crosta, che riteniamo esser forma di acido vesbico, sono le seguenti. Esso è pochissimo solubile nell'acqua, la soluzione acquosa è scolorita ed ha debole reazione acida. Siccome essa si è prodotta negli acidi nitrico e cloridrico espulsi con la evaporazione a circa 110°, potrebbe darsi che questa reaziene sia dovuta a poche tracce dei medesimi acidi, ed allora l'acido vesbico rosso sarebbe insolubile nell'acqua. L'ammoniaca lo scioglie facilmente lasciando un deposito verde, che ancor esso si scioglie più lentamente, e la soluzione è di color giallo chiaro. Nel fare questo saggio ho voluto assicurarmi se nelle croste rosse si contenesse cloro, dappoichè poteva darsi che esse fossero formate di cloruro, o ossicloruro di vesbio. Quindi nella soluzione ammoniacale ho aggiunto acido nitrico eccedente e poi nitrato di argento che non ha dato reazione di cloro. L'acido vesbico rosso è pure facilmente solubile negli acidi nitrico, cloroidrico e solforico; le soluzioni sono tinte in rosso, ed allungate con l'acqua prima inverdiscono e poi si scolorano; con l'idrogeno solforato dànno precipitato bruno ed il liquore resta leggermente tinto in azzurro. La prolungata azione di una lamina di zinco immersa nella soluzione fatta con l'acido cloroidrice, fa apparire nella soluzione colore azzurro che poi si muta in bruno. Lo stesso acido rosso esposto in cannello di vetro sulla fiamma della lampada ad alcool si fonde con qualche difficoltà diventando il suo colore più oscuro.

Questo acido vesbico di color rosso è per certo assai diverso dall'acido vesbico bianco polveroso che si è veduto prodursi per la scom-

(1) *Nel dedurre questo peso equivalente del vesbio si è ritenuto che la formola del vesbiato di argento fosse* AgO,VbO_3 *ovvero* AgO,VbO_5 *che se invece la formola del vesbiato di argento fosse, come quella del fosfato di argento* $3AgO,VbO_5$, *il peso equivalente del vesbio si troverebbe di molto maggiore.*

posizione del vesbiato potassico; e dobbiamo attendere che le future ricerche ci svelino se la differenza consiste nella diversa quantità proporzionale dell'ossigeno, o come sembra più probabile, in un diverso stato allotropico.

§ IV.—*Precipitazione delle soluzioni acide col mezzo della potassa.*

Adoperando la potassa in luogo dell'ammoniaca per precipitare le soluzioni acide del vesbiato di color verde-fosco ottenuto dalle croste gialle, si ha che l'allumina in esso contenuta resta disciolta dall'eccesso del reattivo. Avviene lo stesso pel piombo, del quale non occorre occuparci perchè in piccola quantità. Egli è però che con la potassa si ha scarso precipitato di color bruno, che raccolto sul filtro e ripetutamente lavato sensibilmente va scemandosi, restando poco residuo di colore rossiccio (ossido ferrico idrato). Intanto il liquore filtrato è giallo e col riscaldamento si scolora. Se nella soluzione scolorita si aggiunge poco per volta acido cloridrico, ove questo giunge a toccare la soluzione si manifesta colore giallo che subito scomparisce rimescolando la soluzione. Continuando ad aggiungere l'acido, e restando ancora la soluzione con potassa eccedente, si giunge al punto che tutto il liquore diventa giallo, ma col riscaldamento il colore si dilegua. Quando per l'aggiunzione di novello acido comincia a precipitarsi l'allumina mantenuta disciolta dalla potassa, mentre ancora la soluzione dà forte reazione alcalina, essa riacquista il colore giallo e col riposo di alquante ore si trova il liquore scolorito e l'allumina raccolta in fondo della capsola leggermente colorata il giallo. Con l'aggiunzione di nuovo acido, sino a che non si abbia più precipitazione di allumina, e restando tuttavia il liquore con reazione alcalina pel carbonato potassico che va unito alla potassa, si ha la soluzione colorata in giallo simile al color giallo del cromato potassico; e riscaldandola, il colore diventa più intenso. Non di meno continuando il riscaldamento avviene uno svolgimento di bollicine gassose come nei casi di effervescenza ed il colore giallo, man mano scemando, finisce collo scomparire affatto. Da ultimo, separata con la filtraziene l'allumina, ed aggiungendo nella soluzione filtrata acido cloridrico sino a renderla leggermente acida, il colore giallo che si manifesta rimane stabile.

Questo comparire e scomparire del colore giallo delle soluzioni non avviene sempre con tutti i particolari allo stesso modo nelle diverse operazioni, essendo quasi impossibile che qualche differenza non si verifichi nello stato delle soluzioni; e fin qui ho esposto quello che ho osservato in uno degli esperimenti con particolar cura eseguito.

Ora debbo esporre un fatto assai notevole che non sempre mi è riuscito verificare quando ho cercato riprodurlo. Le soluzioni gialle, leggermente acide, con la concentrazione depositano cristalli cubici di cloruro potassico dello stesso colore delle acque madri; e talvolta, quando il grado di concentrazione non è tale da doversi subito depositare il cloruro di potassio, si ha un altro deposito di cristalli in forma di sottilissime laminucce bislunghe gialle e splendenti.

Queste laminucce raccolte sul filtro e prosciugate formano sulla carta del filtro esile strato di colore giallo con isplendore metallico, nel

quale non è possibile distinguere la forma delle laminucce che lo compongono per la estrema loro sottigliezza. Come si vedrà or ora sono composte di acido vesbico e potassa. Esse sono facilmente solubili nell'acqua che colarano in giallo, colore che non si muta col riscaldamento sino all'ebollizione. La soluzione è neutra alle carte reagenti, col nitrato di argento dà precipitato rosso somigliante al minio, che raccolto sul filtro e lavato, si hanno le prime acque scolorite, e continuando il lavacro escono tinte in giallo, come si è veduto per il vesbiato di argento descritto nel precedente paragrafo; con l' ammoniaca il suo colore non si muta, o diventa alquanto più intenso; ma riscaldata la soluzione sino all'ebollizione, il colore svanisce completamente. Con l'acido cloridrico, sparisce il colore giallo, nè ricomparisce neutralizzando l'acido con l'ammoniaca.

Volendo assicurarmi della presenza della potassa nelle laminucce gialle, non ho potuto concentrare la loro soluzione gialla per avere distinta la reazione di questo alcali col cloruro di platino; perchè come nelle altre soluzioni di vesbio, quando si cerca concentrarla si ha deposito rosso presso i margini del liquore. Intanto mi sono assicurato della potassa nella soluzione scolorita separata dal vesbiato di argento. Tolto da questa soluzione l'argento del nitrato eccedente col mezzo dell'acido cloroidrico, ho potuto concentrarla, ed ho avuto in essa col cloruro di platino il precipitato giallo caratteristico dei sali di potassio. E questa reazione che potrebbe attribuirsi al cloruro potassico delle acque madri che inevitabilmente accompagna le laminucce gialle, considerando la quantità di potassio svelata nel saggio fatto, non dubito riferirla alla potassa combinata all'acido vesbico.

È degno di nota il modo come queste laminucce si comportano col riscaldamento. Esposte in cannello di vetro sulla fiamma della lampada ad alcool, cominciano ad annerirsi come subiscono un principio di fusione; indi si fondono completamente producendosi un liquido opaco di color bruno-verdastro, e se in questo stato si sospende l' azione della fiamma, si ha col raffreddamento una sostanza nera ed opaca. Continuando a mantenere il cannello sulla fiamma, il liquido opaco man mano muta il suo colore bruno-verdastro in bruno-gialliccio e diventa trasparente, e così si conserva dopo il raffreddamento. Se questa varietà trasparente la si espone di nuovo sulla fiamma sino a che si fonda, ritorna opoca, e lasciandola raffreddare in questo stato, resta opaca e di color rosso. Si hanno dunque quattro diversi stati, o dir vogliamo varietà, del vesbiato potassico per effetto del riscaldamento. La prima nera per fusione imperfetta; la seconda ancor nera per fusione perfetta portata allo stato di opacità; la terza bruno-gialliccia trasparente per fusione perfetta portata allo stato di trasparenza; la quarta di color rossso opaca che si ha dalla precedente varietà trasparente quando di nuovo riscaldata, si sospende l' azione del calore allorchè è giunta a fondersi. Son di avviso che la medesima varietà rossa si avrebbe se dopo la fusione perfetta del vesbiato potassico si continuasse a riscaldarlo, e si sospendesse l'azione del calore alquanto prima che sia divenuto affatto trasparente.

Intanto importa sapere che di queste quattro varietà soltanto quella

di color bruno gialliccio e trasparente è solubile nell'acqua, dando soluzione gialla. Le altre varietà se immerse nell' acqua la colorano in giallo, ciò deriva dal perchè contengono un poco della varietà trosparente; ma la maggior parte di esse rimane insoluta, anche quando si cerca farne soluzione col bollimento dell'acqua.

Da questo saggio apparisce che il vesbiato giallo di potassio diviene insolubile nell'acqua se si riscalda sino a fargli subire la prima fusione, e ritorna solubile se la fusione si porta al punto da dare liquido trasparente.

Le varietà poi insolubile nell' acqua sono solubili negli acidi. Con l'acido cloridrico conceatrato si ha immediatamente soluzione di color rosso di sangue che in breve diventa di color rosso bruno, e basta aggiungere qualche goccia di acqua per averla colorata in verde.

La soluzione acquosa delle laminucce gialle con l'idrogeno solforato si colora in verde fosco che poi si muta in bruno, e trascorse alquante ore s'intorbida restando per lungo tempo invariato il colore bruno della soluzione. Se nella soluzione inverdita per l'azione dell' idrogeno solforato si aggiuoge un po' di acido cloroidrico, si ha subito forte intorbidamento al quale succede un deposito nericcio, rimanendo il liquore soprastante scolorato. Avendo voluto aggiungere prima l' acido cloridrico e poi l'idrogeno solforato, non senza meraviglia ho veduto che quest'ultimo ho dato origine a forte intorbidamento bianco; ed il liquore si è conservato torbido e bianco per più di tre giorni.

Da questi risultati che riferisco quali l'esperienza per due volte ripetuta me li ha mostrati, sembrami dover conchiudere che le qualità del vesbio siano in singolar modo modificabili.

§ V.—*Soluzioni azzurre di vesbio.*

Spesso ed in condizioni diverse le soluzioni che contengono il vesbio sono colorite in azzurro, e non potrei dire con certezza qual sia il composto di vesbio che somministra questo colore. Più che in altri casi il colore azzurro di bellissima tinta si ottiene quando nella soluzione clorica del primitivo prodotto di colore verde fosco avuto dalla vesbina si versa la soluzione d' idrogeno solforato, che si è veduto innanzi ingenerare precipitato bruno, e mutare il color verde del liquore in azzurro. Adoperando l'acido nitrico in luogo dell'acido cloridrico, il colore azzurro che si ha con lo stesso reattivo riesce assai sbiadito. Questa reazione fa ricordare ciò che avviene con l'idrogeno solforato nelle soluzioni acide che contengono l'acido moliddico, e fa presumere una notevole somiglianza tra il vesbio ed il moliddeno. E gli esperimenti che esporrò in questo paragrafo sono diretti a far conoscere nel tempo stesso e le complicatissime instabili reazioni delle soluzioni che contengono il vesbio e le loro differenze da quelle che contengono il moliddeno.

La soluzione azzurra che ha servito per i seguenti saggi era stata preparata aggiungendo alla soluzione acida di color verde tanto d' idrogeno solforato da far sentire il suo odore qualche tempo dopo che il precipitato si è deposto; e conservata per circa sei mesi non ha manifestato alcun mutamento. In essa si sono eseguite quattro serie principali di

saggi; 1ª con l'ammoniaca aggiunta poco per volta 2ª con l'ammoniaca aggiunta in eccesso; 3ª con lo zinco; 4ª con l'idrogeno solforato in grande eccrsso.

1° *Ammoniaca aggiunta poco per volta.*—Aggiungendo poco di ammoniaca capace di neutralizzare soltanto piccola parte dell'acido cloroidrico, si è avuto un primo precipitato di color verde bruniccio che raccolto sul filtro e prosciugato, è rimasto di colore azzurro fosco. Il liquore filtrato ha ritenuto il colore azzurro meno vivace; e conservato all'aria libera per tre giorni, il suo colore si è gradatamente cambiato in azzurro verdiccio, in verde ed in verde gialliccio; nel tempo stesso si è prodotto un po' di sedimento verdastro. Con la seconda aggiunzione dell'ammoniaca si è pure avuto precipitato di color verde bruniccio che raccolto sul filtro e prosciugato, è rimasto di color verde. Gli stessi risultamenti si sono avuti aggiungendo l'ammoniaca per la terza volta senza neutralizzare completamente l'acido cloroidrico; e la soluzione filtrata è rimasta di color giallo verdiccio. Da ultimo, aggiunta l'ammoniaca in eccesso, il precipitato è stato di color verde misto ad un po' di giallo e di bruno e la soluzione si è scolorata.

Separata la soluzione dal precipitato e concentrata, si è ingiallita; portata a secchezza ha lasciato residuo verdastro formato in parte dal cloruro ammonico, ed in parte da una sostanza verdiccia insolubile nell'acqua e solubile nell'acido cloroidrico, producendo soluzione di color verde gialliccio.

Da questo saggio sembra potersi conchiudere che il vesbiato disciolto nella soluzione azzurra sia solubile nelle saluzioni dei sali ammoniacali. Ma avendo fatto altri esperimenti aggiungendo alla soluzione azzurra grande eccesso di cloruro ammonico, non ho potuto impedire il precipitato bruno che si ottiene con l'ammoniaca. Egli è però che rimane a definirsi perchè una parte soltanto, e quale parte, dei vesbiati sia solubile nella soluzione dei sali ammoniacali.

Intanto ho voluto esaminare questa parte solubile e nella soluzione cloroidrica del residuo verdastro, avendo aggiunto l'ammoniaca, si è prodotto forte intorbidamento bruno seguito in breve da abbandante sedimento bruno, il quale col riposo di circa dodici ore è scomparso, lasciando pochissimo deposito bianco (allumina) e liquore affatto scolorito. In questo liquore aggiungendo acido cloroidrico sino a neutralizzare porzione dell'ammoniaca, si è avuto colorazione gialla che si è dileguata col riscaldamento. Aggiungendo per la seconda volta l'acido cloroidrico senza neutralizzare in tutto l'ammoniaca, è ricomparso il colore giallo; e col riposo di alquante ore si è avuto deposito bianco tanto voluminoso quanto il primiero deposito bruno prodotto dall'ammoniaca. Anche questo liquore giallo col riscaldamento si è scolorito; ed avendo in esso versato novello acido cloroidrico sino ad avere reazione acida, il deposito bianco si è in gran parte disciolto restandone insoluta piccola parte colorata in rosso di sangue. Anche questo residuo si è disciolto aggiungendo altro acido cloroidrico. E finalmente nella soluzione acida versando l'ammoniaca sino a renderla leggermente alcalina, è ricomparso il colore giallo e dopo breve riposo si è ripodotto il deposito bianco disciolto dall'acido cloroidrico.

Con la stessa soluzione cloroidrica del residuo verdastro ho fatto non pochi altri saggi che non credo utile riferire; e dirò soltanto che con l'idrogeno solforato ho avuto immediato e forte intorbidamento bianchiccio; e soltanto dopo molte ore di riposo si è prodotto sedimento bianchiccio restando il liquore colorito in azzurro assai sbiadito. Il sedimento è in gran parte formato di zolfo.

Ritornando al precipitato prodotto con l'ultima aggiuuzione dell'ammoniaca in eccesso, e raccolto sul filtro, esso è stato le molte volte lavato, le acque di lavanda sono uscite scolorate, ed il precipitato si è lentamente scemato. Le medesime acque di lavanda concentrate nella stufa hanno acquistato colore giallo tanto più intenso per quanto maggiore è stata la concentrazione, verificandosi in esse i medesimi particolari esposti nel paragrafo 2°. Lo scarso residuo del precipitato rimasto sul filtro, disciolto con poco acido cloroidrico ha dato soluzione gialliccia. In essa l'idrogeno solforato ha dato luogo a forte intorbidamente bianchiccio; il liquore è rimasto torbido per più di due giorni, ed è passato torbido a traverso il filtro. L'ammoniaca ha dato precipitato alquanto bruniccio, il quale disciolto con poco acido cloroidrico, la soluzione si è colorata in giallo. La potasaa in eccesso ha dato scarso precipitato rossastro; e nella soluzione potassica, aggiungendo poco per volta l'acido cloroidrico, si è giunto al punto che l'allumina si è precipitata e la soluzione si è colorata in giallo.

Quanto ai precipitati raccolti sui filtri dopo le prime aggiunzioni di ammoniaca, restando la soluzione acida, li ho trovati pure composti di acido vesbico combinato all'ossido ferrico ed all'allumina.

2° *Ammoniaca aggiunta in eccesso.* — Con l'ammoniaca aggiunta in eccesso si ha precipitato bruno e la soluzione scolorita. Separata la soluzione dal precipitato, e concentrata nella stufa, si è ingiallita; e portata a secchezza, ha lasciato residuo verdiccio. Discacciato da questo residuo col riscaldamento il sale ammoniacale, è avanzata pochissima sostanza nericcia, sulla quale aggiungendo acido cloroidrico concentrato, l'acido si è colorito in rosso di sangue (1), colore che in pochi istanti si è mutato in bruno, in bruno gialliccio, indi in giallo verdiccio, e per poco che l'ho riscaldato, in verde smeraldo.

Nel lavare poi il precipitato bruno raccolto sul filtro, mentre le prime acque sono uscite scolorate e limpide, le successive lavande hanno dato liquore torbido di nericcio, e nel tempo stesso il colore bruno del precipitato è divenuto assai più fosco e quasi nero. Nè ripetendo per circa venti volte le lavande ho avuto altro liquore se non torbido di nericcio. Intanto conservata porzione del liquore torbido esposto all'ambiente,

(1) *Questa reazione dell'acido cloroidrico di colorirsi in rosso intenso quando viene i contatto di un composto di vesbio disseccato è molto sensibile, quantunque fugace; e molte volte concentrando le soluzioni contenenti il vesbio, mentre sulle pareti della capsola non appariva alcun segno di sostanze straniere, facendo scorrere sulle medesime pareti una goccia di acido cloroidrico, si è manifestato il color rosso che di repente si dilegua per poco di acqua che vi si aggiunga.*

il suo colore ha cominciato a mutarsi in verde fosco, indi in verde più chiaro, lo stesso intorbidamento è andato man mano scemandosi, e senza depositarsi la sostanza che lo intorbidava, trascorso il sesto giorno, è divenuto quasi affatto trasparente di color verde gialliccio. L'altra porzione concentrata nella stufa, ha dato un po' di sedimento, il colore è divenuto meno fosco, ma non è divenuta trasparente; nondimeno si è avuto con la filtrazione liquore limpido e di colore alquanto più chiaro del precedente.

Da queste due soluzioni che si possono considerare per la massima parte, se non in tutto, formate di vesbiato ammonico neutro, ho avuto per i saggi fatti le stesse reazioni delle quali riferirò le più notevoli. Con l'idrogeno solforato diventano di color bruno, restano per alcune ore trasparenti, e poi si produce forte intorbidamento bruno prodotto da materie difficili a depositarsi. Se dopo l'idrogeno solforato si aggiunge alquanto di acido cloroidrico, si ha subito precipitato bruno nericcio, ed il liquore resta con lievissima tinta cilestrina poco apparente. Anche in queste soluzioni si è verificato quel che ho riferito discorrendo del vesbiato giallo di potassio, che cioè versando in esse prima acido cloroidrico e poi l'idrogeno solforato, invece di aversi precipitato bruno, si produce forte intorbidamento bianco. Con l'acido cloroidrico si colorano in giallo ed il colore in breve si dilegua. Con l'ammoniaca si colorano pure in giallo senza prodursi procipitato, o con pochissimo precipitato bianchiccio, il colore giallo si delegua col riscaldamento sino all'ebollizione, ritorna a comparire con l'aggiunzione di poco acido cloroidrico, e di nuovo si dilegua continuando a versare lo stesso acido, nel tempo stesso che si svolgono minutissime bollicine gassose.

L'ultimo deposito rimasto sul filtro, dopo la filtrazione del liquore torbido di nericcio, si è facilmente disciolto con l'acido cloroidrico producendosi soluzione verde. In essa l'ammoniaca ha dato precipitato bruno; l'idrogeno solforato ha dato forte intorbidamento gialliccio, e col riposo si è prodotto un po' di sedimento bruniccio, rimanendo il liquore soprastante torbido di bianchiccio.

Sembrami meritare qualche attenzione, i menzionati precipitati che facilmente si hanno con l'idrogeno solforato, mentre la soluzione azzurra dalla quale siamo partiti non era più capace di precipitare con lo stesso reattivo. Sia la sostanza che produce l'intorbidamento bianco, sia il precipitato nericcio, considerando le condizioni nelle quali l'una e l'altro si sono prodotti, sembra naturale doverli considerare come solfuri di vesbio; donde deriverebbe che il vesbio faccia un solfuro bianco ed un solfuro nero. Ma prima di accettare questa conchiusione, ho stimato necessario eseguire qualche saggio sui medesime precipitati.

Il precipitato di color bruno nericcio raccolto sul filtro col prosciugarsi diventa nero; fuso col sale di fosforo manifesta per i colori caratteristici del vetro la presenza del vesbio. riscaldato in piattello di platino sulla fiamma della lampada ad alcool. si accende come lo zolfo, lasciando per residuo polvere nera; il residuo è attaccato con qualche difficoltà dall'acido cloridrico, producendosi soluzione verde. Quindi senza alcun dubbio esso è solfuro di vesbio. Quanto alla sostanza che produce l'intorbidamento bianco, nè col riposo, nè col riscaldamento della soluzione

sino all' ebollizione mi è riuscito vederla depositata ; e di più il liquore passa torbido a traverso il filtro. Quindi non ho potuto direttamente riconoscere che cosa sia questa sostanza bianca con la scarsa quantità di vesbina di cui ho potuto fin'ora disporre.

3° *Reazione dello zinco.* — Con lo zinco immerso nella soluzione azzurra si ha che lentamente presso il metallo immerso questa si colora in bruno, e trascorse alcune ore, o anche molte ore se la soluzione è abbondante, tutto il liquore diventa di colore bruno così intenso che sembra affatto opaco, e bisogna allungarlo con molta acqua per vederlo trasparente, mentre conserva ancora il colore bruno. Sovrabbondando di più nell'aggiungere l'acqua, al colore bruno si mescola un po' di giallo.

Se invece di prendere la soluzione azzurra ottenuta con l' idrogeno solforato in una soluzione del primo vesbiato verde fosco fatta con l'acido cloroidrico, si prende l'altra soluzione di colore azzurro sbiadito che provviene dallo stesso vesbiato disciolto nell'acido nitrico, il colore del liquore comincia dal divenire verde presso lo zinco immerso, e lentamente si muta in giallo (1).

La soluzione bruna, aggiuntavi l'acqua sino a farla divenire trasparente, ha debole reazione acida In essa versando l'ammoniaca si è avuto abbondante precipitato verdastro, e disciolto il precipitato con acido cloroidrico, è ricomparso il colore bruno che man mano si è mutato in verde gialliccio, in verde azzurro ed in cilestrino. Con gli acidi cloroidrico, nitrico è solforico il colore bruno, con piccole differenze di tinte, si muta in verde che finisce col divenire cilestrino. Con l' idrogeno solforato si ha forte intorbidamento che sembra giallastro, e col riposo si forma deposito bianco (solfuro di zinco) e persiste il colore bruno della soluzione anche aggiungendo grande eccesso d'idrogeno solforato.

4° *Trattamento con l'idrogeno solforato.* — Avendo presente che le soluzioni acide che contengono il molibdeno, per minime tracce di questo corpo non ancora precipitato allo stato di solfuro con l' idrogeno solfo-

(1) *Ho pure fatto la pruova d' immergere lo zinco nella soluzione della vesbina nell'acido nitrico prima che con l' idrogeno solforato si fosse mutato il suo colore in azzurro. In questo caso s' intende che la soluzione contiene alcuni elementi che mancano nelle soluzioni azzurre perchè precipitati dall'idrogeno solforato. Ed ho osservato che anche in questo caso il colore verde della soluzione si muta in giallo, e che dipiù si depo sita una sostanza floccosa gialla. Ometto intanto di descrivere altri particolari osservati in queste soluzioni che probabilmente vanno attribuiti più che al vesbio alle sostanze straniere che al vesbio sono unite. Per la medesima ragione ho tralasciato di riportare in questa memoria molte reazioni che, forse a torto, ho creduto dipendere non tanto dal vesbio, quanto dal trovarsi esso mescolato ad altre sostanze. E per certo una delle maggiori difficoltà incontrate nelle presenti ricerche è dipesa dalla impossibilità di avere per ora le sostanze sottoposte all'analisi di composizione definita e libere da materie straniere ; ed è per questo che prevedo le cose esposte andar soggette a non poche correzioni.*

rato, conservano il colore azzurro, ho voluto assicurarmi se anche il colore della soluzione che ho preso ad esaminare provvenisse dal moliddeno. Quindi ho versato in essa a larga mano la soluzione d'idrogeno solforato, poi filtrato il liquore l'ho concentrato con la ebollizione. Ripetendo per cinque volte questa operazione, nelle due prime volte, quantunque assai scarso, si è avuto un po' di precipitato bruno nericcio, alla terza volta sono rimasto incerto se qualche traccia dello stesso precipitato siasi prodotto, e nelle ultime due volte si è avuto soltanto un po' di solfo depositato. E nella soluzione azzurra dopo questi ripetuti trattamenti con l'idrogeno solforato ho verificato le medesime reazioni che si sono esposte per la soluzione in cui una volta sola si era aggiunto l'idrogeno solforato. Nè più ho ricercato il moliddeno, perchè il corpo che rendeva azzurro il liquore, anzichè in quantità minima, era molto abbondante; e molti dei caratteri che abbiamo esaminati non appartengono al moliddeno. Ammessa una certa relazione tra il vesbio ed il moliddeno, quando considero le sue reazioni fin qui esposte, assai meglio che col moliddeno trovo che esso abbia somiglianza col vanadio. E lasciando da parte molti caratteri di piccola impostanza, e qualche carattere da me trovato nel vesbio e che non so se riscontra nel vanadio, mi fanno principalmente credere il vesbio diverso dal vanadio, ed il colore azzurro che dalle soluzioni acide si ha con l'idrogeno solforato, ed il colore giallo rossiccio o affatto rosso del vesbiato di argento, e la reazione che si ritiene caratteristica del vanadio col cloruro ammonico che non ho trovato appartenere al vesbio.

CONCLUSIONE

Dalle cose fin qui dette si deduce che il vesbio forma un acido da noverarsi tra quelli che danno con gli alcali sali solubili, e con gli altri ossidi metallici sali insolubili nell'acqua ma solubili negli acidi; che le soluzioni acide del vesbiato di alluminio e ferro ottenuto dalla vesbina sono colorite in verde, e con l'idrogeno solforato il color verde si muta in azzurro; che le soluzioni acquose dei vesbiati alcalini sono colorate in giallo, ovvero sono affatto scolorite, secondo la maniera come essi sono stati prodotti; e danno con le soluzioni degli altri sali metallici precipitati di color vario secondo i metalli contenuti in queste soluzioni; che tra i precipitati più notevoli sono quelli del vesbiato di argento di color giallo rossiccio o rosso di minio, e l'altro del vesbiato di zinco ch'è verdastro: che le soluzioni di manganese fanno eccezione a questa regola, dappoichè non danno acun precipitato ed invece si colorano in giallo. Di più l'acido vesbico ottenuto dalla scomposizione del vesbiato di argento è rosso, quasi insolubile nell'acqua, e solubile negli acidi che si colorano in rosso; lo stesso acido ottenuto dai vesbiati alcalini scolorati è bianco poco solubile nell'acqua. Nelle soluzioni acide dei vesbiati l'ammoniaca e la potassa precipitano i vesbiati disciolti e nel tempo stesso ne disciolgono una porzione, e la soluzione che se ne ottiene è colorata in giallo dall'acido cloroidrico. Tutti i composti di vesbio fusi col sale di fosforo danno alla fiamma esterna vetro di color giallo, al quale si mescola un po' di rosso e di bruno, ed alla fiamma interna vetro di color verde.

Tra i fatti ammirevoli che s'incontrano nei composti di vesbio vanno ricordati quello del vesbiato giallo di potassio, che riscaldato sino a che giunga a fondersi, si annerisce e diventa insolubile nell'acqua, ma se si fa progredire la fusione sino a dare un liquido trasparente, ritorna solubile. E l'altro fatto non meno importante dei vesbiati solubili che nelle loro soluzioni neutre, aggiungendo prima l'idrogeno solforato e poi l'acido cloroidrico, si ha precipitato bruno nericcio; e se al contrario prima si rende acida la soluzione con l'acido cloroidrico e poi si aggiunge l'idrogeno solforato, si produce forte intorbidamento di color bianco.

Se gli esposti caratteri fanno presumere essere il vesbio un corpo diverso dagli altri fin'ora conosciuti, è pur vero che la sua storia rimane molto imperfetta, e restano non poche cose importanti a conoscersi. Ed oltre le correzioni a farsi nelle cose innanzi riferite, e che non tutte hanno potuto riuscire esatte per la impurità e la scarsezza delle sostanze adoperate, restano a sapersi i caratteri del corpo semplice, il suo peso equivalente, la maniera di determinare quantitativamente il vesbio, le formole chimiche, e le forme cristalline dei suoi composti. Avute queste conoscenze si potrà meglio giudicare se il vesbio sia un nuovo corpo; e da mia parte, se i mezzi e la mia poca abilità me lo permetteranno, mi propongo riempire le menzionate lacune.

Atti della R. Accademia dei Lincei.

MEMORIE—SERIE 3ª, VOL. III, 1879.

A. Cossa — *Sulla diffusione del Cerio, del Lantano e del Didimio*, p. 17-34.

Questa memoria è stata pubblicata nel vol. IX, p. 118 della Gazzetta Chimica.

J. Guareschi — *Sull'acido etilidendisolforico*, p. 45-55. V. Gazzetta Chimica, t. IX, p. 75.

E. Bechi — *Sulla composizione delle rocce della miniera di Montecatini*, p. 63-68.

La roccia conosciuta col nome di *Losima serpentinosa* che trovasi nell'ottavo piano della miniera di Montecatini e che impasta il minerale del filone ha secondo l'analisi dell'autore la composizione seguente:

Anidride silicica	36,36
Allumina	18,00
Protossido di ferro	6,16
Calce	1,05
Magnesia	21,18
Perdita al calore	17,25
Ossido di manganese Acido borico	tracce
	100,00

Egli è dell' opinione che tale roccia sia un miscuglio di *saponite* e di allumina idrata.

Da gr. 3150 di tale roccia l' autore ha inoltre ricavato gr. 0,262 di acido borico, sembra però che questo non sia egualmente sparso.

In vicinanza del filone trovasi una bella roccia serpentina di color verde cupo, della composizione:

Anidride silicica	38,00
Allumina	12,00
Protossido di ferro	4,56
Calce	0,86
Magnesia	31,81
Manganese	tracce
Acqua ed altre materie volatili	12,77
	100,00

Se da questa roccia si toglie l'allumina idrata rimane la composizione della vera serpentica. Essa contiene pure del boro (gr. 1,010 di fluoboborico potassico da gr. 12900), del nichel (gr. 0,009 sopra gr. 300) e del cromo (gr. 0,016 sopra gr. 300).

Nella miniera di Montecatini trovasi una bellissima *eufotide*, conosciuta generalmente col nome di *granitone*, dal quale può facilmente separarsi il diallaggio e la materia bianca; il primo ha la composizione:

Anidride silicica	50,402
Protossido di ferro	4,880
Allumina	5,314
Calce	20,922
Magnesia	12,594
Soda	1,026
Acido vanadico	1,832
Acido fosforico	0,003
Acido borico Ossido di manganese	tracce
Perdita al calore	1,974
	99,947

La materia bianca ha la durezza 6, il p. sp. di 2,6675 e la composizione:

Anidride silicica	58,096
Allumina	15,052
Calce	8,031
Soda	4,251
Potassa	1,044
Magnesia	1,000
Acido fosforico	0,150
Perdita al calore	2,376
	100,00

e sembra perciò che sia *andesite*.

Accanto al filone ed appiccata alla roccia serpentina l'autore ha rinvenuto una lamina di asbesto a lunghe fibre, che dette indizio di boro e del quale ha fatto pure l'analisi.

L'autore ha pure esaminato il così detto *gabro rosso*, che è la roccia che più spicca nella miniera di Montecatini, e fra gli altri ha ottenuto i risultati seguenti:

Anidrido silicica	55,902	49,527	49,406
Allumina	15,157	16,129	16,423
Ossido ferrico	14,146	14,600	15,007
Ossido manganico	1,620	1,330	1,911
Calce	2,813	4,326	2,875
Magnesia	5,760	7,102	5,895
Acido fosforico, potassa e soda	tracce	—	—
Perdita al calore	4,590	6,866	8,135
	99,988	99,880	99,652

L'autoro infine ha analizzato alcuni calcari della miniera e che sono il calcare bianco cristallino, l'albarese ed il calcario marnoso.

F. Selmi — *Di un processo delicato e sicuro per la ricerca tossicologica dell' arsenico; e di alcune osservazioni sul detto metalloide*, p. 163-182.

Il processo dell'autore per la ricerca dell'arsenico consta di due parti distinte; in una delle quali si opera a ricavare l' arsenico dalle materie che lo contengono, mentre nell'altra s'intende per mezzo dell'apparecchio di Marsh, ben disposto, a ricuperarlo per intero in forma di anello. Per ricavare l'arsenico l'autore ricorre al metodo di Schneider modificato in modo da non avere delle perdite. La sostanza da esaminare è trattata con acido solforico concentrato e caldo, e si fa nello stesso tempo attraversare da una corrente di acido cloridrico, il quale trasporta con sè, separandolo dalle sostanze organiche colle quali era mescolato, tutto l'arsenico allo stato di cloruro. Dopo le necessarie operazioni il liquido arsenicale è introdotto nell'apparecchio di Marsh.

L'autore dà molti utili e minuti dettagli sul modo di applicare il suo metodo e sulla costruzione ed il maneggio dell'apparecchio di Marsh e mostra come operando con le necessarie cure possa ottenersi l'anello metallico partendo da gr. 100 di sostanze animali, contenenti $1/_{400}$ di milligrammo di anidride arseniosa.

L'autore mostra inoltre come nelle condizioni indicate nessuna sostanza, oltre l' arsenico, possa dare l' anello metallico. Descrive inoltre con molta precisione il metodo per riconoscere con certezza gli anelli di arsenico, ed infine mostra come il metodo di Gauthier per la ricerca dell' arsenico non sia adattabile nel caso di materie troppo putrefatte o mummificate.

Questo breve sunto non da che il concetto generale del lavoro del prof. Selmi; per coloro che si occupano di ricerche tossicologiche è però necessario di prendere cognizione dell'intero lavoro e dei numerosi importanti particolari ai quali scende l'autore.

E. Paternò ed A. Oglialoro — *Nuovi studj sulla picrotossina*, p. 199-204. V. Gazz. chim. t. IX, p. 57.

F. Selmi — *Delle difficoltà di ottenere perfettamente privo di arsenico l'acido solforico, del modo con che riuscirvi e di altre cose che riguardano l'arsenico;* p. 249-256.

Ecco le conclusione di questa importante memoria:

1. L' acido solforico quale il commercio fornisce con la qualifica di purissimo e quale anche si purifica nel proprio laboratorio con l' acido solfidrico o i solfuri o cogli ossidanti, non può ritenersi scevro totalmente di arsenico quand'anche non ne dia contrassegno con l' apparecchio di Marsh provandolo nel modo consueto.

2. Per essere perfettamente sicuri che fu disarsenificato in modo assoluto, fa d'uopo sperimentarne almeno 1 chilogramma,

3. Per conseguire tale assaggio giova la distillazione del medesimo col cloruro di piombo, dopo di averlo diluito, per un chilogramma con gr. 300 di acqua, cercando se i primi prodotti della distillazione riagiscono con l'acido solfidrico.

4. Il cloruro di piombo può servire utilmente per l'ultima purificazioni dell' acido solforico, dopo che fu desarsenificato in gran parte col mezzo dell'acido solfidrico.

5. L' acido arsenico quando è contenuto nell' acido solforico non è tanto fisso quanto si crede, dacchè $1/_{12}$ di esso possa nella distillazione insieme all'acido in cui è sciolto.

6. Facendo reagire insieme il vapore di fosforo, l'aria ed il gas solfidrico con acqua sottoposta, si ottiene un reattivo che precipita l' acido arsenioso in istato di solfuro, quand'anco vi sia acido solforoso in abbondanza nella soluzione arsenicale, senza che decomponga palesemente l'acido solforoso.

7. L'alcoole metilico, l'alcool amilico, l'etere ed il cloroformio sciolgono discretamente l' anidride arseniosa porcellanica, l' essenza di trementina, la benzina e gli eteri leggieri del petrolio ne sciolgono tracce appena, l'essenza di trementina però scioglie l'anidride vetrosa.

8. L'etere dibattuto con acqua contenente anidride arseniosa in soluzione ne porta via una quantità corrispondente ad 1 milligramma per 15 c.c: se la soluzione acquosa dell'anidride fu inacidita con l' acido cloridrico ne porta via assai meno; se fu inacidita coll'acido solforico o coll'acido tartarico cessa di portarne via.

B. Panebianco—*Sulla forma cristallina di alcune sostanze della serie aromatica;* p 292-300.

V. Gazzetta Chimica t. IX, p. 354.

E. Bechi — *Nuove ricerche del boro e del vanadio;* p. 403-406.

L'autore con un metodo sensibilissimo di ricerca ha trovato il boro nell'albarese di Rignano, dell'Antella, del Monte alle Croci presso Firenze nel così detto calcare colombino, in molti travertini ed anche nell'arenaria di Fiesole; però in quantità assai piccola dacchè egli stima che deve giungere a mala pena ad $1/_{500000}$. Lo ha pure rinvenuto nella marna calcare e nell' albarese delle miniere di Montecatini, nel marmo bianco di Carrara, nella roccia basaltica che si usa per lastricare le strade di Roma ed in altri materiali numerosi, come le acque dei pozzi di Firenze, le ceneri delle piante ecc.

Egli ha inoltre trovato il vanadio nei calcari asgillosi, negli schieti galestrini, nelle arenarie, nelle ceneri delle piante.

Atti della R. Accademia dei Lincei.

TRANSUNTI. VOL. III.

(Da dicembre 1878 a giugno 1879)

Faremo cenno soltanto delle note che non sono state inserite nel vol. III degli Atti, del quale abbiamo precedentemente dato un estratto. o che non sono state altrimente pubblicate per intero o in estratto nella Gazzetta Chimica.

Q. Sella — *Sul tungstato di didimio;* p. 26.

L'autore ebbe alcuni cristalli di tungstato di didimio dal prof. Cossa. Essi si presentano sotto forma di piccoli ed imperfetti ottaedri, di colore giallo cereo, traente al rosso. Dalle misure goniometriche, che si poterono prendere sopra uno di essi, l'autore conchiude che probabilmente essi sono dimetrici con angolo approssimativo $111,11\bar{1} = 49°,40'$. I tungstati di calcio e di piombo sono pure dimetrici con angoli per la scheelite di 49°,27′ e per la stolzite di 48°35′. Vale a dire che i tre tungstati sarebbero isomorfi.

E Bechi — *Sulla Prenite e sulla Laumonite della miniera di Montecatini;* p. 114-117.

L'autore ha fatto alcune analisi dei cennati minerali.

A. Cossa — *Sul feldespato corindonifero del Biellese;* p. 229-230.

L'autore ebbe questo feldespato dal Sella e proveniva dalla località detta Foggia nel territorio di Trivero. Esso è bianco, compatto a frattura lamellare; ha il p. sp. di 2,628 a + 17°. Non è scomposto dall'acido cloridrico; per la calcinazione perde soltanto 0,294 %.

L'analisi spettrale mostra che non contiene traccia di litio, cesio e rubidio. La sua composizione è la seguente:

Ossido di alluminio	93,725
Ossido ferrico	1,094
Anidride silicica con tracce molto sensibili di anidride titanica	3,141
Calce	tracce
Acqua	0,867
	98,827

S. Cannizzaro e G. Carnelutti — *Sopra alcuni derivati della Santonina;* p. 241-242.

La santonina $C_{15}H_{18}O_3$ bollita con HI e fosforo fissa due atomi d'idrogeno e dà un acido monobasico energico, che gli autori chiamano *acido santonoso.*

Esso si fonde a 178-179° e dà sali cristallizzati; il suo etere metilico si fonde a 82°, quello etilico a 117°. Il santonito etilico in soluzione eterea scaldato con sodio, e quindi con joduro di etile dà un etere, che per saponificazione fornisce l' *acido etilsantonoso* cristallizzabile in aghetti setacei, fusibili a 118°, e che ripristina l' acido santonoso per l' azione di Hl.

L'acido santonoso scaldato in un bagno di piombo fuso sembra che si trasformi in un' anidride, che per l'azione della potassa genera un isomero dell'acido santonoso detto dagli autori *acido isosantonoso*: quest'ultimo si fonde a 155° ed il suo etere etilico a 117°. L'etere etilico dell'acido isosantonoso non è alterato dal sodio.

Tanto l'acido santonoso che l'isosantonoso scaldati con l'idrato baritico si trasformano in un fenol, fusibile verso 135° della composizione $C_{12}H_{12}O$, il cui derivato metilico si fonde a 68° e quelle acetilico a 78°.

S. Cannizzaro ed L. Valenti — *Sopra un nuovo isomero della santonina*, p. 242-243.

Scaldando l'acido santonico con 10 volte il proprio peso di acido solforico concentrato per circa 3 ore a b. m. e diluendo poscia con acqua, cristallizza dopo 24 ore il nuovo isomero della santonina, che allo stato di purezza si fonde a 137-138°.

Trattato con soda in soluzione acquosa si trasforma in metasantonato.

A. Cossa — *Osservazioni chimico-microscopiche sulla cenere dell'Etna caduta a Reggio di Calabria il* 28 *maggio* 1879, *e sulla lava raccolta a Giarre il* 2 *giugno;* p. 248-249.

Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino

t. XIV-Dispensa 1ª a 7ª (da novembre 1878 a giugno 1879)

C. Coppa — *Sulla decomposizione elettrolica dell' acido solforico diluito;* p. 224-228.

L'autore allo scopo di risolvere se nella elettrolisi dell'acido solforico diluito, si decomponga direttamente l' acqua resa conduttrice dalla presenza dell'acido, o se invece come si ammette generalmente è l'acido che si decompone, e considerando che in quest'ultimo caso deve aumentarsi la concentrazione dell' acido al polo positivo, ha fatto delle esperienze apposite che gli hanno mostrato che realmente durante l'elettrosi l'acido solforico si accumulato al polo positivo, e che mostrano quindi che nella elettrolisi dell'acqua acidulata è l'acido che si decompone.

Altre esperienze fatte con l'idrato potassico lo anno condotto ad un risultato simile.

G. Mousellice — *Di una nuova buretta per le analisi volumetriche;* p. 555-561 (con una tavola)

G. Basso — *Fenomeni che accompagnano l'elettrosi dei composti metallici;* p. 843-858 (con una tavola).

Trattando questa memoria di quistioni puramente fisiche ci limitiamo a darne il solo titolo, perchè possono prenderne cognizione coloro che s'interessano più specialmente dell'argomento.

Atti del R. Istituto Veneto

t. V, serie 5ª — 1879

G. Bizio—*Intorno all'acqua minerale di Civillina. Raffronti analitici;* p. 521-525.

L' autore avendo ripetuto l' analisi di quest' acqua minerale già da lui fatta 1865, ha trovato come si scorge dal seguente prospetto che essa non ha punto modificata la sua natura

Materie fisse sciolte in parti mille in peso di acqua minerale di Civillina

	Analisi dell'anno 1865	Posta in commercio durante l'anno 1878	
		dalle vasche vecchie	dalle vasche nuove
	Grav. spec.	Grav. spec.	Grav. spec.
1. *In quantità determinata*	= 1,00513	= 1,00546	= 1,00579
Cloruro di sodio	0,00445	0,00480	0,00580
Solfato di sodio	0,02020	0,22514	0,28638
« « potassio	0,01215	0,12966	0,13789
« « ammonio	0,01376	0,01040	0,01951
« « calcio	0,88019	1,35871	1,38746
« « magnesio.	0,80058	0,98748	1,09592
« « alluminio.	0,77507	1,28414	1,50764
« ferroso.	2,50414	3,21518	3,39210
» manganoso	0,01018	0,02762	0,03401
« rameico.	0,00191	0,00178	0,00206
Arseniato ferrico . . . . . ,	0,00783	0,00856	0,00874
Acido solforico libero	0,22043	0,04484	0,03168
« silicico.	0,03160	0,02979	0,03851
	5,28249	7,32310	7.94770
2° *In quantità indeterminata* Litina, Barite, Stronziana, Cobalto, Nichelio, Zinco, Piombo, Stagno, Acido fosforico, Acido nitrico, Fluoro, Materia organica.			

G. Dal Sie — *Sulla polvere insetticida, data dai fiori del Chrysantheum cinerariaefolium;* p. 623-632.

V. Gazz. Chim. t. IX, p 445.

G. Bizio — *Analisi chimica dell'acqua minerale di Valgrande;* pagina, 945-968.

È limpida e scolorita; ha odore d'idrogeno solforato; la sua temperatura è di+5°,6, mentre la temperatura ambiente variava da+8 a+14°,5: il suo p: sp. a 10° è uguale a 1,001789.

Il risultato di un'analisi molto accurata e della quale l'autore descrive con dettaglio i metodi, è stato il seguente:

	In mille parti in peso di acqua
Cloro	0,001375
Acido solforico	1,161519
« carbonico	0,238596
« silicico	0,005923
Calce totale	0,741761
« disciolta nell'acqua bollita	0,668675
« precipitata con l'ebollizione	
« dell'acqua	0,073086
Magnesia	0,133405
Stroziana	0,003543
Ossido ferroso	0,000691
Potassa	0,027024
Soda	0,013611
Litina	0,001602
Ossido ammonico	0,000696
Idrogeno solfurato	0,005456

Rendiconto della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli.

Anno XVIII, 1879—fasc. 1° a 8°

Giovanni Freda — *Sulla presenza dell'acido antimonioso in un prodotto Vesuviano;* p. 12-15.

L'autore ha analizzato la incrostazione bianca di una scoria raccolta dal prof. Guiscardi sul Vesuvio nel 1854, ed ha trovato che in 100 parti essa contiene:

SbO_3	0,94
Fl	28,55
SiO_2	17,88
AsO_3	18,54
CaO	7,60
MgO	4,12
F_2O_3	1,66
NaO	11,38
KO	8,52
SO_3	1,16
HO	10,22
	110,57

L' eccesso nella somma dipende dal fatto che sono considerati allo stato di ossidi anche gli elementi che nella sostanza erano combinati col fluore, e togliendo infatti la quantità corrispondente di ossigeno che è = 12,02, la somma cennata si riduce a 98,55.

S. De Luca—*Nuove ricerche chimiche sopra una materia somigliante a filo carbonizzato rinvenuta negli scavi di Pompei;* p. 44-46.

La composizione di qnesta sostanza è data dal seguente specchietto:

Acqua	14,5
Carbonio	60,2
Idrogeno	2,5
Ossigeno (per differenza)	3,3
Azoto	2,8
Ceneri	16,7
	100,0

Eliminando le ceneri e l'acqua il rapporto centesimale degli altri elementi risulta:

Carbonio	87,50
Idrogeno	3,64
Azoto	4,07
Ossigeno	4,79
	100,00

mentre che il lino bene imbiancato e lavato contiene

Carbonio	44,45
Idrogeno	6,17
Ossigeno	49,38
	100,00

L'autore suppone quindi che il prodotto pompeiano risulti da un alterazione di fili di lino, per effetto della quale l'ossigeno e l'idrogeno si siano eliminati probabilmente sotto forma di acqua.

S. De Luca — *Ricerche chimiche sopra una materia stratiforme rinvenuta negli scavi di Pompei;* p. 68-70.

La materia in esame è di un colore giallo sporco ; è friabilissima ; non ha sapore ed è quasi insolubile nell'acqua, si scioglie a caldo negli acidi cloridrico ed azotico.

Contiene circa il 19 % di acqua, oltre al 4 % di materie volatili per la calcinazione. — Contiene solfati, calce, silice, magnesia, allumina e tracce di ferro. — Dall' esame microscopico può dedursi che la sostanza in esame poteva rappresentare in origine un mucchio di tela trasformato pel lungo tempo esclusivamente in materie minerali, o parte di una grossa conchiglia in via di decomposizione, ovvero qualche pezzo di legno o di corteccia di figura quasi sferica

S. De Luca — *Ricerche sulle uova di gallina tenute nel latte di calce*; p. 93-96.

L'autore aveva precedentemente mostrato che la densità delle uova fresche è maggiore di quella dell' acqua, che le uova abbandonate all' aria perdono di peso e diventano più leggiere dell' acqua dopo 20 giorni almeno. Ha fatto ora una serie di esperienze sulle variazione che le uova subiscono quando sono immerse per lungo tempo nell' acqua di calce, dalle quali esperienze risulta che non solo non perdono di peso ma che anzi subiscono un leggiero aumento, e si alterano meno prontamente di quando sono esposte all'aria. L'autore ha inoltre esaminato i torli e l'albumina delle uova così conservate.

R. Januario—*Sulla sintesi dell'idrogeno solfurato e dell'idrogeno seleniato. Lettera al prof. De Luca;* p. 145-146.

L'autore ha trovate che l'idrogeno comincia a combinarsi allo zolfo a 120°, e che la formazione dell'idrogeno solforato diventa molto sensinile a 200°.

Il selenio non si combina punto con l'idrogeno sino a 350°, alla temperatura dell'ebollizione produconsi però quantità molto apprezzabili d'idrogeno seleniato.

S. De Luca—*Sulla presenza dei composti di litio nelle acque del mare;* p. 164-165.

L'autore operando su dieci litri di acqua di mare, presa in diversi punti fra Pozzuoli e Castellammare, ha potuto constatare in essa il litio, ed in maggior copia nei punti dove l'acqua del mare si trova più soggetta all'azione delle terre vulcaniche.

SOMMARIO DI GIORNALI

J. Liebig's Annalen der Chemie

B. 195-1879.

H. Huebner — *Sugli acidi nitrosalicilici e la isomeria dei derivati della benzina;* p. 1.

C. Petri — *Ulteriori studj sugli acidi fumarico e maleico;* p. 56.

Il solo fatto che non poteva spiegarsi con le formole date da Fittig per gli acidi fumarico e maleico, era l'esistenza di due acidi monobromomaleici isomeri. L'autore dimostra che tali acidi sono uno bromomaleico, l'altra bromofumarico.

H. Kopp—*Sugli acidi organici che si ottengono per la saponificazione dell'essenza di camomilla romana*; p. 81. Vedi Gazz. Chim. t. VII, pag. 51.

J. Köbig — *Sui costituenti della essenza di camomilla romana ;* pag. 92.

L'essenza fu divisa per distillazioni frazionate in 5 frazioni.

La 1.ª bollente da 147-148° è un *etere dell'acido isobutirico,* probabilmente quello etilico mischiato a tracce d'idrocarburo.

La 2.ª bollente a 177-177°,5 è *angelicato isobutilico.*

La 3.ª bollente a 200-201° fu riconosciuta per *angelicato amilico* con piccole quantità di tigliato dello stesso alcool.

La 4.ª bollente a 204-205° è un miscuglio simile al precedente nel quale predomina però il *tigliato amilico.*

La 5.ª infine che bolle sopra 220° decomponendosi saponificata per lo scaldamento con potassa in tubi chiusi, fornisce due acidi volatili che sono *l'angelico* ed il *tiglinico,* un *alcool eptilico* ed un isomero della canfora, liquido oleoso spesso bollente a 213°,5-214°,5 che l'autore chiama *antemol,* che è stato riconosciuto per un derivato ossidrilico di un terpene; scaldato con l'anidride acetica fornisce un derivato acetilico e per l'ossidazione acido paratoluico e tereftalico.

Al. Pegenstecher — *Studj sugli acidi angelico e tiglinico;* p. 108.

L'autore separa i due acidi per mezzo dei sali calcici, essendo il tigliato pochissimo solubile nell'acqua fredda, l'angelicato molto.

L'*acido tiglinico* si scioglie nella soluzione concentratissima di HBr, e dopo alcune ore comincia a separarsi *l' acido bromoidrotiglinico* $C_5H_9BrO_2$ in cristalli monosimmetrici fusibili a 66°-66°,5; l'*acido angelico* fornisce lo stesso prodotto. Questo acido bromurato trattato con carbonato sodico vi si scioglie e poi si decompone nel senso della equazione:

$$C_4H_8Br.COONa = C_4H_8 + CO_2 + NaBr$$

svolgendo *pseudobutilene*, che dà un bromuro bollente a 156-158°. Scaldato con acqua perde invece HBr e rigenera acido tiglinico, insieme a piccole quantità del pseudobutilene. Per l'azione dell'idrogeno nascente dà *acido idrotiglinico* $C_5H_{10}O_6$, liquido bollente a 177°, del p. sp. di 0,941 a 21°, e probabilmente identico all' acido etilmetilacetico recentemente ottennto da Saur.

Infine per l'azione del bromo l'acido tiglinico fornisce per addizione l'*acido dibromoidrotiglinico* fusibile a 86-86°,5. Lo stesso prodotto si forma pure con l'acido angelico. Quest'acido bromurato per l'azione dell'acqua o del carbonato sodico fornisce un *monobromobutilene* C_4H_7Br, bollente a 86-88° e per l'azione dell' idrogeno nascente si trasforma in acido idrotiglinico; non è quindi esatta l' osservazione di Jaffè che il prodotto di addizione dell' acido angelico per l'azione dell' H nascente lo rigenerava.

R. Fittig — *Osservazioni sulla costituzione degli acidi angelico e tiglinico;* p. 128.

R. Fittig e F. Binder — *Sui prodotti di addizione dell'acido cinnamico;* p. 131.

Vedi il breve cenno di questo lavoro a p. 50 del vol. VII di questa Gazzetta.

E. Posen — *Notizia sull'acido amidoidrocinnamico;* p. 143.

Si forma per l'azione dell'ammoniaca sull'acido bromoidrocinnamico e si fonde a 120-121°; non ha pronunziate nè le proprietà basiche, nè quelle acide.

R. Fittig e C. Wurster — *Sugli acidi atropico ed isoatropico;* pag. 145.

L' acido atropico, isomero del cinnamico, derivato dall' atropina è stato principalmente studiato da Kraut e da Lossen.

Gli autori hanno cominciato dal preparare l'acido tropico, del quale hanno trovato il p. di fus. a 117-118°, come Lossen. Per la preparazione dell'acido atropico conveniente però scaldare direttemonte 50 gr. di atropina con 100 di barite ed un litro di acqua; si ottengono così da 20 a 22 gr. di acido atropico. Si purifica per cristallizzazione da un miscuglio di parti eguali di acqua ed alcool. Si fonde a 106-107° e distilla a 202-204° alla pressione di 75 m.m, alla pressione ordinaria si decompone parzialmente. Si trasforma l'acido atropico in isoatropico già per reiterate fusioni, o meglio scaldandolo con acqua; l'acido isootropico è pochissimo solubile nell' acqua anche bollente, facilmente nell' alcool, e si fonde a 240-240°,5.

L' acido atropico si combina ad HBr e fornisce l' *acido bromoidroatropico* fusibile a 93-94°, il quale per l' azione del carbonato sodico e dell'acqua bollente dà luogo all' *acido atrolattico* $C_9H_{10}O_3$, isomero dell'acido tropico, e del quale gli autori esaminano parecchi sali. Similmente l'acido bromoidroatropico per l'azione dell'ammoniaca dà un *amidoacido* fus. a 169°,5.

L'acido atropico si combina pure a Br e forma l' *acido dibromoidroatropico* $C_9H_8Br_2O_2$, fus. a 115-116°, il quale bollito con acqua fornisce un miscuglio di *acetofenone* $C_6H_5.CO.CH_3$ e di *acido monobromoatropico*, quest'ultimo si combina a Br_2 e dà l'*acido tribromoidroatropico*.

L'acido atropico ed il dibromoidroatropico per l'azione dell'idrogeno nascente danno l' *acido idroatropico* $C_9H_{10}O_2$, liquido che a-20° non si solidifica e che bolle a 264-265°.

Da tutti questi fatti gli autori deducono per l' acido atropico la formola $C_6H_5C\begin{cases}COOH\\CH_2\end{cases}$.

R. Fittig — *Considerazioni teoretiche sulla formazione degli idrocarburi non saturi e sui prodotti di addizione degli acidi non saturi;* pag. 169.

W. Städel — *Sui prodotti di sostituzione alogeni dell' etane ;* pagina 180.

L'autore riunisce in questa memoria le esperienze su questo argomento insieme a Denzel e delle quali abbiamo fatto cenno a p. 164 del vol. IX di questa *Gazzetta.*

J. Denzel — *Prodotti di sostituzione clorobromurati e bromurati dell'etilene;* p. 105. V. Gazz. Chim. t. IX, p. 164.

J. Denzel — *Nomenclatura e punti di ebollizioone dei prodottti di sostituzione clorobromurati e bromurati dell'etilene e dell' etane;* p. 210.

W. Städel ed E Hahn—*Apparato semplice per regolare la variazione della pressione nelle distillazioni nel vuoto, nella determinazione dei punti di ebollizione ecc.;* p. 218.

G. F. Becker — *Sulla riduzione delle pesate nel vuoto nell'analisi chimica;* p. 222.

Em. Schöne — *Ricerche esperimentali sul perossido d'idrogeno ;* pag. 228.

L. Jawein — *Sugli essileni che si formano dagli alcool essilici terziarj e sulla polimerizzazione;* p. 223.

L'autore ha preparato gli ossileni corrispondenti ai tre alcooli essilici terziari cioè al dimetilpropilcarbinol, al dimetilisopropilcarbinol e al dietildimetilcarbinol; ha perciò fatto agire la potassa alcoolica sugli ioduri corrispondenti ai tre alcooli.

Il *dimetiletiletilene* $\begin{matrix}CH.C_2H_5\\ \|\\ C(CH_3)_2\end{matrix}$ bolle a 120-124° e dà un bromuro bollente a 192° scomponendosi; il p. sp. a 0° è 0,702. All'ossidazione fornisce acidi acetico e propionico.

L'essilene dal dietilmetilcarbinol bolle a 69,5-71° ed ha il p. sp. a 0° di 0,7012 e può rappresentarsi colla formola $\begin{matrix}CH.CH_3\\ \|\\ C(CH_3)(C_2H_5)\end{matrix}$

O. Jacobsen—*Sui prodotti della fusione del mesitilensolfato potassico con l'idrato potassico;* p. 265. V. Gazz. Chim t. IX, p. 180.

H. Schiff—*Sull'analisi dei composti organici contenenti gli alogeni o l'azoto;* p. 293.

E. v. Sommaruga—*Sulla grandezza molecolare dell' indaco;* p. 302.

L'autore determina la densità di vapore dell' azzurro d'indaco e ne stabilisce la formola $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Descrive pure dettagliatamente il metodo per ottenere puro questo composto.

F. Selmi — *Delle difficoltà di ottenere perfettamente privo di arsenico l'acido solforico, del modo con che riuscirvi e di altre cose che riguardano l'arsenico;* p. 249-256.

Ecco le conclusione di questa importante memoria:

1. L' acido solforico quale il commercio fornisce con la qualifica di purissimo e quale anche si purifica nel proprio laboratorio con l' acido solfidrico o i solfuri o cogli ossidanti, non può ritenersi scevro totalmente di arsenico quand'anche non ne dia contrassegno con l' apparecchio di Marsh provandolo nel modo consueto.

2. Per essere perfettamente sicuri che fu disarsenificato in modo assoluto, fa d'uopo sperimentarne almeno 1 chilogramma,

3. Per conseguire tale assaggio giova la distillazione del medesimo col cloruro di piombo, dopo di averlo diluito, per un chilogramma con gr. 300 di acqua, cercando se i primi prodotti della distillazione riagiscono con l'acido solfidrico.

4. Il cloruro di piombo può servire utilmente per l'ultima purificazioni dell' acido solforico, dopo che fu desarsenificato in gran parte col mezzo dell'acido solfidrico.

5. L' acido arsenico quando è contenuto nell' acido solforico non è tanto fisso quanto si crede, dacchè $^1/_{12}$ di esso possa nella distillazione insieme all'acido in cui è sciolto.

6. Facendo reagire insieme il vapor di fosforo, l'aria ed il gas solfidrico con acqua sottoposta, si ottiene un reattivo che precipita l' acido arsenioso in istato di solfuro, quand'anco vi sia acido solforoso in abbondanza nella soluzione arsenicale, senza che decomponga palesemente l'acido solforoso.

7. L'alcoole metilico, l'alcool amilico, l'etere ed il cloroformio sciolgono discretamente l' anidride arseniosa porcellanica, l' essenza di trementina, la benzina e gli eteri leggieri del petrolio ne sciolgono tracce appena, l'essenza di trementina però scioglie l'anidride vetrosa.

8. L'etere dibattuto con acqua contenente anidride arseniosa in soluzione ne porta via una quantità corrispondente ad 1 milligramma per 15 c.c: se la soluzione acquosa dell'anidride fu inacidita con l' acido cloridrico ne porta via assai meno; se fu inacidita coll'acido solforico o coll'acido tartarico cessa di portarne via.

B. Panebianco—*Sulla forma cristallina di alcune sostanze della serie aromatica;* p 292-300.

V. Gazzetta Chimica t. IX, p. 354.

E. Bechi — *Nuove ricerche del boro e del vanadio;* p. 403-406.

L'autore con un metodo sensibilissimo di ricerca ha trovato il boro nell'albarese di Rignano, dell'Antella, del Monte alle Croci presso Firenze nel così detto calcare colombino, in molti travertini ed anche nell'arenaria di Fiesole; però in quantità assai piccola dacchè egli stima che deve giungere a mala pena ad $^1/_{500000}$. Lo ha pure rinvenuto nella marna calcare e nell' albarese delle miniere di Montecatini, nel marmo bianco di Carrara, nella roccia basaltica che si usa per lastricare le strade di Roma ed in altri materiali numerosi, come le acque dei pozzi di Firenze, le ceneri delle piante ecc.

Egli ha inoltre trovato il vanadio nei calcari asgillosi, negli schieti galestrini, nelle arenarie, nelle ceneri delle piante.

Atti della R. Accademia dei Lincei.

TRANSUNTI. VOL. III.

(Da dicembre 1878 a giugno 1879)

Faremo cenno soltanto delle note che non sono state inserite nel vol. III degli Atti, del quale abbiamo precedentemente dato un estratto. o che non sono state altrimente pubblicate per intero o in estratto nella Gazzetta Chimica.

Q. Sella — *Sul tungstato di didimio;* p. 26.

L'autore ebbe alcuni cristalli di tungstato di didimio dal prof. Cossa. Essi si presentano sotto forma di piccoli ed imperfetti ottaedri, di colore giallo cereo, traente al rosso. Dalle misure goniometriche, che si poterono prendere sopra uno di essi, l'autore conchiude che probabilmente essi sono dimetrici con angolo approssimativo $111,11\bar{1} = 49°,40'$. I tungstati di calcio e di piombo sono pure dimetrici con angoli per la scheelite di $49°,27'$ e per la stolzite di $48°35'$. Vale a dire che i tre tungstati sarebbero isomorfi.

E Bechi — *Sulla Prenite e sulla Laumonite della miniera di Montecatini;* p. 114-117.

L'autore ha fatto alcune analisi dei cennati minerali.

A. Cossa — *Sul feldespato corindonifero del Biellese;* p. 229-230.

L'autore ebbe questo feldespato dal Sella e proveniva dalla località detta Foggia nel territorio di Trivero. Esso è bianco, compatto a frattura lamellare; ha il p. sp. di 2,628 a + 17°. Non è scomposto dall'acido cloridrico; per la calcinazione perde soltanto 0,294 %.

L'analisi spettrale mostra che non contiene traccia di litio, cesio e rubidio. La sua composizione è la seguente:

Ossido di alluminio	93,725
Ossido ferrico	1,094
Anidride silicica con tracce molto sensibili di anidride titanica	3,141
Calce	tracce
Acqua	0,867
	98,827

S. Cannizzaro e G. Carnelutti — *Sopra alcuni derivati della Santonina;* p. 241-242.

La santonina $C_{15}H_{18}O_3$ bollita con HI e fosforo fissa due atomi d'idrogeno e dà un acido monobasico energico, che gli autori chiamano *acido santonoso.*

Esso si fonde a 178-179° e dà sali cristallizzati; il suo etere metilico si fonde a 82°, quello etilico a 117°. Il santonito etilico in soluzione eterea scaldato con sodio, e quindi con joduro di etile dà un etere, che per saponificazione fornisce l' *acido etilsantonoso* cristallizzabile in aghetti setacei, fusibili a 118°, e che ripristina l' acido santonoso per l' azione di HI.

L'acido santonoso scaldato in un bagno di piombo fuso sembra che si trasformi in un' anidride, che per l'azione della potassa genera un isomero dell'acido santonoso detto dagli autori *acido isosantonoso*: quest'ultimo si fonde a 155° ed il suo etere etilico a 117°. L'etere etilico dell'acido isosantonoso non è alterato dal sodio.

Tanto l'acido santonoso che l'isosantonoso scaldati con l'idrato baritico si trasformano in un fenol, fusibile verso 135° della composizione $C_{12}H_{12}O$, il cui derivato metilico si fonde a 68° e quelle acetilico a 78°.

S. Cannizzaro ed L. Valenti — *Sopra un nuovo isomero della santonina*, p. 242-243.

Scaldando l'acido santonico con 10 volte il proprio peso di acido solforico concentrato per circa 3 ore a b. m. e diluendo poscia con acqua, cristallizza dopo 24 ore il nuovo isomero della santonina, che allo stato di purezza si fonde a 137-138°.

Trattato con soda in soluzione acquosa si trasforma in metasantonato.

A. Cossa — *Osservazioni chimico-microscopiche sulla cenere dell'Etna caduta a Reggio di Calabria il* 28 *maggio* 1879, *e sulla lava raccolta a Giarre il* 2 *giugno;* p. 248-249.

Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino

t. XIV-Dispensa 1ª a 7ª (da novembre 1878 a giugno 1879)

C. Coppa — *Sulla decomposizione elettrolica dell' acido solforico diluito;* p. 224-228.

L'autore allo scopo di risolvere se nella elettrolisi dell'acido solforico diluito, si decomponga direttamente l' acqua resa conduttrice dalla presenza dell'acido, o se invece come si ammette generalmente è l'acido che si decompone, e considerando che in quest'ultimo caso deve aumentarsi la concentrazione dell' acido al polo positivo, ha fatto delle esperienze apposite che gli hanno mostrato che realmente durante l'elettrosi l'acido solforico si accumulato al polo positivo, e che mostrano quindi che nella elettrolisi dell'acqua acidulata è l'acido che si decompone.

Altre esperienze fatte con l'idrato potassico lo anno condotto ad un risultato simile.

G. Mousellice — *Di una nuova buretta per le analisi volumetriche;* p. 555-561 (con una tavola)

G. Basso — *Fenomeni che accompagnano l'elettrosi dei composti metallici;* p. 843-858 (con una tavola).

Trattando questa memoria di quistioni puramente fisiche ci limitiamo a darne il solo titolo, perchè possono prenderne cognizione coloro che s'interessano più specialmente dell'argomento.

Atti del R. Istituto Veneto

t. V, serie 5ª — 1879

G. Bizio—*Intorno all'acqua minerale di Civillina. Raffronti analitici;* p. 521-525.

L' autore avendo ripetuto l' analisi di quest' acqua minerale già da lui fatta 1865, ha trovato come si scorge dal seguente prospetto che essa non ha punto modificata la sua natura

Materie fisse sciolte in parti mille in peso di acqua minerale di Civillina

	Analisi dell'anno 1865	Posta in commercio durante l'anno 1878	
		dalle vasche vecchie	dalle vasche nuove
	Grav. spec.	Grav. spec.	Grav. spec.
1. *In quantità determinata*	= 1,00513	= 1,00546	= 1,00579
Cloruro di sodio	0,00445	0,00480	0,00580
Solfato di sodio	0,02020	0,22514	0,28638
« « potassio	0,01215	0,12966	0,13789
« « ammonio	0,01376	0,01040	0,01951
« « calcio	0,88019	1,35871	1,38746
« « magnesio.	0,80058	0,98748	1,09592
« « alluminio.	0,77507	1,28414	1,50764
« ferroso.	2,50414	3,21518	3,39210
» manganoso	0,01018	0,02762	0,03401
« rameico.	0,00191	0,00178	0,00206
Arseniato ferrico . . . . . ,	0,00783	0,00856	0,00874
Acido solforico libero	0,22043	0,04484	0,03168
« silicico.	0,03160	0,02979	0,03851
	5,28249	7,32310	7.94770
2° *In quantità indeterminata* Litina, Barite, Stronziana, Cobalto, Nichelio, Zinco, Piombo, Stagno, Acido fosforico, Acido nitrico, Fluoro, Materia organica.			

G. Dal Sie — *Sulla polvere insetticida, data dai fiori del Chrysantheum cinerariaefolium;* p. 623-632.

V. Gazz. Chim. t. IX, p 445.

G. Bizio — *Analisi chimica dell'acqua minerale di Valgrande;* pagina, 945-968.

È limpida e scolorita; ha odore d'idrogeno solforato; la sua temperatura è di+5°,6, mentre la temperatura ambiente variava da+8 a+14°,5: il suo p: sp. a 10° è uguale a 1,001789.

Il risultato di un'analisi molto accurata e della quale l'autore descrive con dettaglio i metodi, è stato il seguente:

	In mille parti in peso di acqua
Cloro	0,001375
Acido solforico	1,161519
« carbonico	0,238596
« silicico	0,005923
Calce totale	0,741761
« disciolta nell'acqua bollita	0,668675
« precipitata con l'ebollizione	
« dell'acqua	0,073086
Magnesia	0,133405
Stroziana	0,003543
Ossido ferroso	0,000691
Potassa	0,027024
Soda	0,013611
Litina	0,001602
Ossido ammonico	0,000696
Idrogeno solfurato	0,005456

Rendiconto della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli.

Anno XVIII, 1879—fasc. 1° a 8°

Giovanni Freda — *Sulla presenza dell'acido antimonioso in un prodotto Vesuviano;* p. 12-15.

L'autore ha analizzato la incrostazione bianca di una scoria raccolta dal prof. Guiscardi sul Vesuvio nel 1854, ed ha trovato che in 100 parti essa contiene:

SbO_3	0,94
Fl	28,55
SiO_2	17,88
AsO_3	18,54
CaO	7,60
MgO	4,12
F_2O_3	1,66
NaO	11,38
KO	8,52
SO_3	1,16
HO	10,22
	110,57

L' eccesso nella somma dipende dal fatto che sono considerati allo stato di ossidi anche gli elementi che nella sostanza erano combinati col fluore, e togliendo infatti la quantità corrispondente di ossigeno che è = 12,02, la somma cennata si riduce a 98,55.

S. De Luca—*Nuove ricerche chimiche sopra una materia somigliante a filo carbonizzato rinvenuta negli scavi di Pompei;* p. 44-46.

La composizione di qnesta sostanza è data dal seguente specchietto:

Acqua	14,5
Carbonio	60,2
Idrogeno	2,5
Ossigeno (per differenza)	3,3
Azoto	2,8
Ceneri	16,7
	100,0

Eliminando le ceneri e l'acqua il rapporto centesimale degli altri elementi risulta:

Carbonio	87,50
Idrogeno	3,64
Azoto	4,07
Ossigeno	4,79
	100,00

mentre che il lino bene imbiancato e lavato contiene

Carbonio	44,45
Idrogeno	6,17
Ossigeno	49,38
	100,00

L'autore suppone quindi che il prodotto pompeiano risulti da un alterazione di fili di lino, per effetto della quale l'ossigeno e l'idrogeno si siano eliminati probabilmente sotto forma di acqua.

S. De Luca — *Ricerche chimiche sopra una materia stratiforme rinvenuta negli scavi di Pompei;* p. 68-70.

La materia in esame è di un colore giallo sporco ; è friabilissima ; non ha sapore ed è quasi insolubile nell'acqua, si scioglie a caldo negli acidi cloridrico ed azotico.

Contiene circa il 19 % di acqua, oltre al 4 % di materie volatili per la calcinazione. — Contiene solfati, calce, silice, magnesia, allumina e tracce di ferro. — Dall' esame microscopico può dedursi che la sostanza in esame poteva rappresentare in origine un mucchio di tela trasformato pel lungo tempo esclusivamente in materie minerali, o parte di una grossa conchiglia in via di decomposizione, ovvero qualche pezzo di legno o di corteccia di figura quasi sferica

S. De Luca — *Ricerche sulle uova di gallina tenute nel latte di calce*; p. 93-96.

L'autore aveva precedentemente mostrato che la densità delle uova fresche è maggiore di quella dell' acqua, che le uova abbandonate all' aria perdono di peso e diventano più leggiere dell' acqua dopo 20 giorni almeno. Ha fatto ora una serie di esperienze sulle variazione che le uova subiscono quando sono immerse per lungo tempo nell' acqua di calce, dalle quali esperienze risulta che non solo non perdono di peso ma che anzi subiscono un leggiero aumento, e si alterano meno prontamente di quando sono esposte all'aria. L'autore ha inoltre esaminato i torli e l'albumina delle uova così conservate.

R. Januario—*Sulla sintesi dell'idrogeno solfurato e dell'idrogeno seleniato. Lettera al prof. De Luca;* p. 145-146.

L'autore ha trovate che l'idrogeno comincia a combinarsi allo zolfo a 120°, e che la formazione dell'idrogeno solforato diventa molto sensinile a 200°.

Il selenio non si combina punto con l'idrogeno sino a 350°, alla temperatura dell'ebollizione produconsi però quantità molto apprezzabili d'idrogeno seleniato.

S. De Luca—*Sulla presenza dei composti di litio nelle acque del mare;* p. 164-165.

L'autore operando su dieci litri di acqua di mare, presa in diversi punti fra Pozzuoli e Castellammare, ha potuto constatare in essa il litio, ed in maggior copia nei punti dove l'acqua del mare si trova più soggetta all'azione delle terre vulcaniche.

SOMMARIO DI GIORNALI

J. Liebig's Annalen der Chemie

B. 195-1879.

H. Huebner — *Sugli acidi nitrosalicilici e la isomeria dei derivati della benzina;* p. 1.

C. Petri — *Ulteriori studj sugli acidi fumarico e maleico;* p. 56.

Il solo fatto che non poteva spiegarsi con le formole date da Fittig per gli acidi fumarico e maleico, era l'esistenza di due acidi monobromomaleici isomeri. L'autore dimostra che tali acidi sono uno bromomaleico, l'altra bromofumarico.

H. Kopp—*Sugli acidi organici che si ottengono per la saponificazione dell'essenza di camomilla romana*; p. 81. Vedi Gazz. Chim. t. VII, pag. 51.

J. Köbig — *Sui costituenti della essenza di camomilla romana ;* pag. 92.

L'essenza fu divisa per distillazioni frazionate in 5 frazioni.

La 1.ª bollente da 147-148° è un *etere dell'acido isobutirico,* probabilmente quello etilico mischiato a tracce d'idrocarburo.

La 2.ª bollente a 177-177°,5 è *angelicato isobutilico.*

La 3.ª bollente a 200-201° fu riconosciuta per *angelicato amilico* con piccole quantità di tigliato dello stesso alcool.

La 4.ª bollente a 204-205° è un miscuglio simile al precedente nel quale predomina però il *tigliato amilico.*

La 5.ª infine che bolle sopra 220° decomponendosi saponificata per lo scaldamento con potassa in tubi chiusi, fornisce due acidi volatili che sono *l'angelico* ed il *tiglinico,* un *alcool eptilico* ed un isomero della canfora, liquido oleoso spesso bollente a 213°,5-214°,5 che l'autore chiama *antemol,* che è stato riconosciuto per un derivato ossidrilico di un terpene; scaldato con l'anidride acetica fornisce un derivato acetilico e per l'ossidazione acido paratoluico e tereftalico.

Al. Pegenstecher — *Studj sugli acidi angelico e tiglinico;* p. 108.

L'autore separa i due acidi per mezzo dei sali calcici, essendo il tigliato pochissimo solubile nell'acqua fredda, l'angelicato molto.

L'*acido tiglinico* si scioglie nella soluzione concentratissima di HBr, e dopo alcune ore comincia a separarsi *l' acido bromoidrotiglinico* $C_5H_9BrO_2$ in cristalli monosimmetrici fusibili a 66°-66°,5; l'*acido angelico* fornisce lo stesso prodotto. Questo acido bromurato trattato con carbonato sodico vi si scioglie e poi si decompone nel senso della equazione:

$$C_4H_8Br.COONa = C_4H_8 + CO_2 + NaBr$$

svolgendo *pseudobutilene*, che dà un bromuro bollente a 156-158°. Scaldato con acqua perde invece HBr e rigenera acido tiglinico, insieme a piccole quantità del pseudobutilene. Per l'azione dell'idrogeno nascente dà *acido idrotiglinico* $C_5H_{10}O_6$, liquido bollente a 177°, del p. sp. di 0,941 a 21°, e probabilmente identico all' acido etilmetilacetico recentemente ottennto da Saur.

Infine per l'azione del bromo l'acido tiglinico fornisce per addizione l'*acido dibromoidrotiglinico* fusibile a 86-86°,5. Lo stesso prodotto si forma pure con l'acido angelico. Quest'acido bromurato per l'azione dell'acqua o del carbonato sodico fornisce un *monobromobutilene* C_4H_7Br, bollente a 86-88° e per l'azione dell' idrogeno nascente si trasforma in acido idrotiglinico; non è quindi esatta l' osservazione di Jaffè che il prodotto di addizione dell' acido angelico per l'azione dell' H nascente lo rigenerava.

R. Fittig — *Osservazioni sulla costituzione degli acidi angelico e tiglinico;* p. 128.

R. Fittig e F. Binder — *Sui prodotti di addizione dell'acido cinnamico;* p. 131.

Vedi il breve cenno di questo lavoro a p. 50 del vol. VII di questa Gazzetta.

E. Posen — *Notizia sull'acido amidoidrocinnamico;* p. 143.

Si forma per l'azione dell'ammoniaca sull'acido bromoidrocinnamico e si fonde a 120-121°; non ha pronunziate nè le proprietà basiche, nè quelle acide.

R. Fittig e C. Warster — *Sugli acidi atropico ed isoatropico;* pag. 145.

L' acido atropico, isomero del cinnamico, derivato dall' atropina è stato principalmente studiato da Kraut e da Lossen.

Gli autori hanno cominciato dal preparare l'acido tropico, del quale hanno trovato il p. di fus. a 117-118°, come Lossen. Per la preparazione dell'acido atropico conveniente però scaldare direttemonte 50 gr. di atropina con 100 di barite ed un litro di acqua; si ottengono così da 20 a 22 gr. di acido atropico. Si purifica per cristallizzazione da un miscuglio di parti eguali di acqua ed alcool. Si fonde a 106-107° e distilla a 202-204° alla pressione di 75 m.m, alla pressione ordinaria si decompone parzialmente. Si trasforma l'acido atropico in isoatropico già per reiterate fusioni, o meglio scaldandolo con acqua; l'acido isootropico è pochissimo solubile nell' acqua anche bollente, facilmente nell' alcool, e si fonde a 240-240°,5.

L' acido atropico si combina ad HBr e fornisce l' *acido bromoidroatropico* fusibile a 93-94°, il quale per l' azione del carbonato sodico e dell'acqua bollente dà luogo all' *acido atrolattico* $C_9H_{10}O_3$, isomero dell'acido tropico, e del quale gli autori esaminano parecchi sali. Similmente l'acido bromoidroatropico per l'azione dell'ammoniaca dà un *amidoacido* fus. a 169°,5.

L'acido atropico si combina pure a Br e forma l' *acido dibromoidroatropico* $C_9H_8Br_2O_2$, fus. a 115-116°, il quale bollito con acqua fornisce un miscuglio di *acetofenone* $C_6H_5.CO.CH_3$ e di *acido monobromoatropico*, quest'ultimo si combina a Br_2 e dà l'*acido tribromoidroatropico*.

L'acido atropico ed il dibromoidroatropico per l'azione dell'idrogeno nascente danno l' *acido idroatropico* $C_9H_{10}O_2$, liquido che a-20° non si solidifica e che bolle a 264-265°.

Da tutti questi fatti gli autori deducono per l' acido atropico la formola $C_6H_5C\begin{cases}COOH\\CH_2\end{cases}$.

R. Fittig — *Considerazioni teoretiche sulla formazione degli idrocarburi non saturi e sui prodotti di addizione degli acidi non saturi;* pag. 169.

W. Städel — *Sui prodotti di sostituzione alogeni dell' etane ;* pagina 180.

L'autore riunisce in questa memoria le esperienze su questo argomento insieme a Denzel e delle quali abbiamo fatto cenno a p. 164 del vol. IX di questa *Gazzetta.*

J. Denzel — *Prodotti di sostituzione clorobromurati e bromurati dell'etilene;* p. 105. V. Gazz. Chim. t. IX, p. 164.

J. Denzel — *Nomenclatura e punti di ebollizioone dei prodottti di sostituzione clorobromurati e bromurati dell'etilene e dell' etane;* p. 210.

W. Städel ed E Mahn—*Apparato semplice per regolare la variazione della pressione nelle distillazioni nel vuoto, nella determinazione dei punti di ebollizione ecc.;* p. 218.

G. F. Becker — *Sulla riduzione delle pesate nel vuoto nell'analisi chimica;* p. 222.

Em. Schöne — *Ricerche esperimentali sul perossido d'idrogeno ;* pag. 228.

L. Jawein — *Sugli essileni che si formano dagli alcool essilici terziarj e sulla polimerizzazione;* p. 223.

L'autore ha preparato gli ossileni corrispondenti ai tre alcooli essilici terziari cioè al dimetilpropilcarbinol, al dimetilisopropilcarbinol e al dietildimetilcarbinol; ha perciò fatto agire la potassa alcoolica sugli ioduri corrispondenti ai tre alcooli.

Il *dimetiletiletilene* $\begin{matrix}CH.C_2H_5\\ \|\\ C(CH_3)_2\end{matrix}$ bolle a 120-124° e dà un bromuro bollente a 192° scomponendosi; il p. sp. a 0° è 0,702. All'ossidazione fornisce acidi acetico e propionico.

L'essilene dal dietilmetilcarbinol bolle a 69,5-71° ed ha il p. sp. a 0° di 0,7012 e può rappresentarsi colla formola $\begin{matrix}CH.CH_3\\ \|\\ C(CH_3)(C_2H_5)\end{matrix}$

O. Jacobsen—*Sui prodotti della fusione del mesitilensolfato potassico con l'idrato potassico;* p. 265. V. Gazz. Chim t. IX, p. 180.

H. Schiff—*Sull'analisi dei composti organici contenenti gli alogeni o l'azoto;* p. 293.

E. v. Sommaruga—*Sulla grandezza molecolare dell' indaco;* p. 302.

L'autore determina la densità di vapore dell' azzurro d'indaco e ne stabilisce la formola $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Descrive pure dettagliatamente il metodo per ottenere puro questo composto.

Esso si fonde a 178-179° e dà sali cristallizzati; il suo etere metilico si fonde a 82°, quello etilico a 117°. Il santonito etilico in soluzione eterea scaldato con sodio, e quindi con joduro di etile dà un etere, che per saponificazione fornisce l' *acido etilsantonoso* cristallizzabile in aghetti setacei, fusibili a 118°, e che ripristina l' acido santonoso per l' azione di HI.

L'acido santonoso scaldato in un bagno di piombo fuso sembra che si trasformi in un' anidride, che per l'azione della potassa genera un isomero dell'acido santonoso detto dagli autori *acido isosantonoso*: quest'ultimo si fonde a 155° ed il suo etere etilico a 117°. L'etere etilico dell'acido isosantonoso non è alterato dal sodio.

Tanto l'acido santonoso che l'isosantonoso scaldati con l'idrato baritico si trasformano in un fenol, fusibile verso 135° della composizione $C_{12}H_{12}O$, il cui derivato metilico si fonde a 68° e quelle acetilico a 78°.

S. Cannizzaro ed L. Valenti — *Sopra un nuovo isomero della santonina*, p. 242-243.

Scaldando l'acido santonico con 10 volte il proprio peso di acido solforico concentrato per circa 3 ore a b. m. e diluendo poscia con acqua, cristallizza dopo 24 ore il nuovo isomero della santonina, che allo stato di purezza si fonde a 137-138°.

Trattato con soda in soluzione acquosa si trasforma in metasantonato.

A. Cossa — *Osservazioni chimico-microscopiche sulla cenere dell'Etna caduta a Reggio di Calabria il 28 maggio 1879, e sulla lava raccolta a Giarre il 2 giugno;* p. 248-249.

Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino

---

t. XIV-Dispensa 1ª a 7ª (da novembre 1878 a giugno 1879)

C. Coppa — *Sulla decomposizione el[illegible]a dell' acido solf[illegible] diluito;* p. 224-228.

L'autore allo scopo di risolvere se nell[illegible]si dell'acido sol[illegible] diluito, si decomponga direttamente l' acqu[illegible]nduttrice dall[illegible] senza dell'acido, o se invece come si ammet[illegible]lmente è l'ac[illegible] si decompone, e considerando che in quest'u[illegible] deve aum[illegible] la concentrazione dell' acido al polo positivo [illegible] delle es[illegible] apposite che gli hanno mostrato che realmen[illegible] l'e[illegible] do solforico si accumulato al polo positivo, e [illegible] nella elettrolisi dell'acqua acidulata è l'acido c[illegible]

Altre esperienze fatte con l'idrato potassico [illegible] risultato simile.

G. Monselice — *Di una nuova buretta per [illegible] che;* p. 555-561 (con una tavola)

G. Basso — *Fenomeni che accompagnano l'el[illegible] metallici;* p. 843-858 (con una tavola).

Trattando questa memoria di quistioni puramen[illegible] mo a darne il solo titolo, perchè possono prenderne [illegible] che s'interessano più specialmente dell'argomento.

Atti del R. Istituto Veneto

t. V, serie 5ª — 1879

G. Bizio—*Intorno all'acqua minerale di Civillina. Raffronti analitici;* p. 521-525.

L' autore avendo ripetuto l' analisi di quest' acqua minerale già da lui fatta 1865, ha trovato come si scorge dal seguente prospetto che essa non ha punto modificata la sua natura

Materie fisse sciolte in parti mille in peso di acqua minerale di Civillina

	Analisi dell'anno 1865	Posta in commercio durante l'anno 1878	
		dalle vasche vecchie	dalle vasche nuove
	Grav. spec.	Grav. spec.	Grav. spec.
1. *In quantità determinata*	= 1,00513	= 1,00546	= 1,00579
ro di sodio	0,00445	0,00480	0,00580
di sodio	0,02020	0,22514	0,28638
« potassio	01215	0,12966	0,13789
« ammonio . . .	01376	0,01040	0,01951
« calcio . . .	,88019	1,35871	1,38746
« magnesio. .	0,80058	0,98748	1,09592
« alluminio.	0,77507	1,28414	1,50764
erroso. .	2,50414	3,21518	3,39210
manganoso	0,01018	0,02762	0,03401
rameico. .	0,00191	0,00178	0,00206
ferri ,	0,00783	0,00856	0,00874
. .	0,22043	0,04484	0,03168
. . .	0,03160	0,02979	0,03851
	5	32310	7.94770
minata			
na, Co-			
Piombo,			
Acido			
orga-			

Esso si fonde a 178-179° e dà sali cristallizzati; il suo etere metilico si fonde a 82°, quello etilico a 117°. Il santonito etilico in soluzione eterea scaldato con sodio, e quindi con joduro di etile dà un etere, che per saponificazione fornisce l' *acido etilsantonoso* cristallizzabile in aghetti setacei, fusibili a 118°, e che ripristina l' acido santonoso per l' azione di HI.

L'acido santonoso scaldato in un bagno di piombo fuso sembra che si trasformi in un' anidride, che per l'azione della potassa genera un isomero dell'acido santonoso detto dagli autori *acido isosantonoso*: quest'ultimo si fonde a 155° ed il suo etere etilico a 117°. L'etere etilico dell'acido isosantonoso non è alterato dal sodio.

Tanto l'acido santonoso che l'isosantonoso scaldati con l'idrato baritico si trasformano in un fenol, fusibile verso 135° della composizione $C_{12}H_{12}O$, il cui derivato metilico si fonde a 68° e quelle acetilico a 78°.

S. Cannizzaro ed L. Valenti — *Sopra un nuovo isomero della santonina*, p. 242-243.

Scaldando l'acido santonico con 10 volte il proprio peso di acido solforico concentrato per circa 3 ore a b. m. e diluendo poscia con acqua, cristallizza dopo 24 ore il nuovo isomero della santonina, che allo stato di purezza si fonde a 137-138°.

Trattato con soda in soluzione acquosa si trasforma in metasantonato.

A. Cossa — *Osservazioni chimico-microscopiche sulla cenere dell'Etna caduta a Reggio di Calabria il 28 maggio 1879, e sulla lava raccolta a Giarre il 2 giugno;* p. 248-249.

Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino

t. XIV-Dispensa 1ª a 7ª (da novembre 1878 a giugno 1879)

C. Coppa — *Sulla decomposizione elettrolica dell' acido solforico diluito;* p. 224-228.

L'autore allo scopo di risolvere se nella elettrolisi dell'acido solforico diluito, si decomponga direttamente l' acqua resa conduttrice dalla presenza dell'acido, o se invece come si ammette generalmente è l'acido che si decompone, e considerando che in quest'ultimo caso deve aumentarsi la concentrazione dell' acido al polo positivo, ha fatto delle esperienze apposite che gli hanno mostrato che realmente durante l'elettrosi l'acido solforico si accumulato al polo positivo, e che mostrano quindi che nella elettrolisi dell'acqua acidulata è l'acido che si decompone.

Altre esperienze fatte con l'idrato potassico lo anno condotto ad un risultato simile.

G. Monselice — *Di una nuova buretta per le analisi volumetriche;* p. 555-561 (con una tavola)

G. Basso — *Fenomeni che accompagnano l'elettrosi dei composti metallici;* p. 843-858 (con una tavola).

Trattando questa memoria di quistioni puramente fisiche ci limitiamo a darne il solo titolo, perchè possono prenderne cognizione coloro che s'interessano più specialmente dell'argomento.

Atti del R. Istituto Veneto

t. V, serie 5ª — 1879

G. Bizio—*Intorno all'acqua minerale di Civillina. Raffronti analitici;* p. 521-525.

L' autore avendo ripetuto l' analisi di quest' acqua minerale già da lui fatta 1865, ha trovato come si scorge dal seguente prospetto che essa non ha punto modificata la sua natura

Materie fisse sciolte in parti mille in peso di acqua minerale di Civillina

	Analisi dell'anno 1865	Posta in commercio durante l'anno 1878	
		dalle vasche vecchie	dalle vasche nuove
	Grav. spec.	Grav. spec.	Grav. spec.
1. *In quantità determinata*	= 1,00513	= 1,00546	= 1,00579
Cloruro di sodio	0,00445	0,00480	0,00580
Solfato di sodio	0,02020	0,22514	0,28638
« « potassio	0,01215	0,12966	0,13789
« « ammonio	0,01376	0,01040	0,01951
« « calcio	0,88019	1,35871	1,38746
« « magnesio.	0,80058	0,98748	1,09592
« « alluminio.	0,77507	1,28414	1,50764
« ferroso.	2,50414	3,21518	3,39210
» manganoso	0,01018	0,02762	0,03401
« rameico.	0,00191	0,00178	0,00206
Arseniato ferrico . . . . . ,	0,00783	0,00856	0,00874
Acido solforico libero	0,22043	0,04484	0,03168
« silicico.	0,03160	0,02979	0,03851
	5,28249	7,32310	7.94770
2° *In quantità indeterminata* Litina, Barite, Stronziana, Cobalto, Nichelio, Zinco, Piombo, Stagno, Acido fosforico, Acido nitrico, Fluoro, Materia organica.			

G. Dal Sie — *Sulla polvere insetticida, data dai fiori del Chrysantheum cinerariaefolium;* p. 623-632.

V. Gazz. Chim. t. IX, p 445.

G. Bizio — *Analisi chimica dell'acqua minerale di Valgrande;* pagina, 945-968.

È limpida e scolorita; ha odore d'idrogeno solforato; la sua temperatura è di+5°,6, mentre la temperatura ambiente variava da+8 a+14°,5: il suo p: sp. a 10° è uguale a 1,001789.

Il risultato di un'analisi molto accurata e della quale l'autore descrive con dettaglio i metodi, è stato il seguente:

	In mille parti in peso di acqua
Cloro	0,001375
Acido solforico	1,161519
« carbonico	0,238596
« silicico	0,005923
Calce totale	0,741761
« disciolta nell'acqua bollita	0,668675
« precipitata con l'ebollizione	
« dell'acqua	0,073086
Magnesia	0,133405
Stroziana	0,003543
Ossido ferroso	0,000691
Potassa	0,027024
Soda	0,013611
Litina	0,001602
Ossido ammonico	0,000696
Idrogeno solfurato	0,005456

Rendiconto della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli.

Anno XVIII, 1879—fasc. 1° a 8°

Giovanni Freda — *Sulla presenza dell'acido antimonioso in un prodotto Vesuviano;* p. 12-15.

L'autore ha analizzato la incrostazione bianca di una scoria raccolta dal prof. Guiscardi sul Vesuvio nel 1854, ed ha trovato che in 100 parti essa contiene:

SbO_3	0,94
Fl	28,55
SiO_2	17,88
AsO_3	18,54
CaO	7,60
MgO	4,12
F_2O_3	1,66
NaO	11,38
KO	8,52
SO_3	1,16
HO	10,22
	110,57

L' eccesso nella somma dipende dal fatto che sono considerati allo stato di ossidi anche gli elementi che nella sostanza erano combinati col fluore, e togliendo infatti la quantità corrispondente di ossigeno che è = 12,02, la somma cennata si riduce a 98,55.

S. De Luca—*Nuove ricerche chimiche sopra una materia somigliante a filo carbonizzato rinvenuta negli scavi di Pompei;* p. 44-46.

La composizione di qnesta sostanza è data dal seguente specchietto:

Acqua	14,5
Carbonio	60,2
Idrogeno	2,5
Ossigeno (per differenza)	3,3
Azoto	2,8
Ceneri	16,7
	100,0

Eliminando le ceneri e l'acqua il rapporto centesimale degli altri elementi risulta:

Carbonio	87,50
Idrogeno	3,64
Azoto	4,07
Ossigeno	4,79
	100,00

mentre che il lino bene imbiancato e lavato contiene

Carbonio	44,45
Idrogeno	6,17
Ossigeno	49,38
	100,00

Egli è dell' opinione che tale roccia sia un miscuglio di *saponite* e di allumina idrata.

Da gr. 3150 di tale roccia l' autore ha inoltre ricavato gr. 0,262 di acido borico, sembra però che questo non sia egualmente sparso.

In vicinanza del filone trovasi una bella roccia serpentina di color verde cupo, della composizione:

Anidride silicica	38,00
Allumina	12,00
Protossido di ferro	4,56
Calce	0,86
Magnesia	31,81
Manganese	tracce
Acqua ed altre materie volatili	12,77
	100,00

Se da questa roccia si toglie l'allumina idrata rimane la composizione della vera serpentica. Essa contiene pure del boro (gr. 1,010 di fluoboborico potassico da gr. 12900), del nichel (gr. 0,009 sopra gr. 300) e del cromo (gr. 0,016 sopra gr. 300).

Nella miniera di Montecatini trovasi una bellissima *eufotide*, conosciuta generalmente col nome di *granitone*, dal quale può facilmente separarsi il diallaggio e la materia bianca; il primo ha la composizione:

Anidride silicica	50,402
Protossido di ferro	4,880
Allumina	5,314
Calce	20,922
Magnesia	12,594
Soda	1,026
Acido vanadico	1,832
Acido fosforico	0,003
Acido borico Ossido di manganese	tracce
Perdita al calore	1,974
	99,947

La materia bianca ha la durezza 6, il p. sp. di 2,6675 e la composizione:

Anidride silicica	58,096
Allumina	15,052
Calce	8,031
Soda	4,251
Potassa	1,044
Magnesia	1,000
Acido fosforico	0,150
Perdita al calore	2,376
	100,00

sembra perciò che sia *andesite*.

Accanto al filone ed appiccata alla roccia serpentina l'autore ha rinvenuto una lamina di asbesto a lunghe fibre, che dette indizio di boro e del quale ha fatto pure l'analisi.

L'autore ha pure esaminato il così detto *gabro rosso*, che è la roccia che più spicca nella miniera di Montecatini, e fra gli altri ha ottenuto i risultati seguenti:

Anidrido silicica	55,902	49,527	49,406
Allumina	15,157	16,129	16,423
Ossido ferrico	14,146	14,600	15,007
Ossido manganico	1,620	1,330	1,911
Calce	2,813	4,326	2,875
Magnesia	5,760	7,102	5,895
Acido fosforico, potassa e soda	tracce	—	—
Perdita al calore	4,590	6,866	8,135
	99,988	99,880	99,652

L'autoro infine ha analizzato alcuni calcari della miniera e che sono il calcare bianco cristallino, l'albarese ed il calcario marnoso.

F. Selmi — *Di un processo delicato e sicuro per la ricerca tossicologica dell' arsenico; e di alcune osservazioni sul detto metalloide*, p. 163-182.

Il processo dell'autore per la ricerca dell'arsenico consta di due parti distinte; in una delle quali si opera a ricavare l' arsenico dalle materie che lo contengono, mentre nell'altra s'intende per mezzo dell'apparecchio di Marsh, ben disposto, a ricuperarlo per intero in forma di anello. Per ricavare l'arsenico l'autore ricorre al metodo di Schneider modificato in modo da non avere delle perdite. La sostanza da esaminare è trattata con acido solforico concentrato e caldo, e si fa nello stesso tempo attraversare da una corrente di acido cloridrico, il quale trasporta con sè, separandolo dalle sostanze organiche colle quali era mescolato, tutto l'arsenico allo stato di cloruro. Dopo le necessarie operazioni il liquido arsenicale è introdotto nell'apparecchio di Marsh.

L'autore dà molti utili e minuti dettagli sul modo di applicare il suo metodo e sulla costruzione ed il maneggio dell'apparecchio di Marsh e mostra come operando con le necessarie cure possa ottenersi l'anello metallico partendo da gr. 100 di sostanze animali, contenenti $^1/_{400}$ di milligrammo di anidride arseniosa.

L'autore mostra inoltre come nelle condizioni indicate nessuna sostanza, oltre l' arsenico, possa dare l' anello metallico. Descrive inoltre con molta precisione il metodo per riconoscere con certezza gli anelli di arsenico, ed infine mostra come il metodo di Gauthier per la ricerca dell' arsenico non sia adattabile nel caso di materie troppo putrefatte o mummificate.

Questo breve sunto non da che il concetto generale del lavoro del prof. Selmi; per coloro che si occupano di ricerche tossicologiche è però necessario di prendere cognizione dell'intero lavoro e dei numerosi importanti particolari ai quali scende l'autore.

E. Paternò ed A. Oglialoro — *Nuovi studj sulla picrotossina*, p. 199-204. V. Gazz. chim. t. IX, p. 57.

F. Selmi — *Delle difficoltà di ottenere perfettamente privo di arsenico l'acido solforico, del modo con che riuscirvi e di altre cose che riguardano l'arsenico;* p. 249-256.

Ecco le conclusione di questa importante memoria:

1. L' acido solforico quale il commercio fornisce con la qualifica di purissimo e quale anche si purifica nel proprio laboratorio con l' acido solfidrico o i solfuri o cogli ossidanti, non può ritenersi scevro totalmente di arsenico quand'anche non ne dia contrassegno con l' apparecchio di Marsh provandolo nel modo consueto.

2. Per essere perfettamente sicuri che fu disarsenificato in modo assoluto, fa d'uopo sperimentarne almeno 1 chilogramma,

3. Per conseguire tale assaggio giova la distillazione del medesimo col cloruro di piombo, dopo di averlo diluito, per un chilogramma con gr. 300 di acqua, cercando se i primi prodotti della distillazione riagiscono con l'acido solfidrico.

4. Il cloruro di piombo può servire utilmente per l'ultima purificazioni dell' acido solforico, dopo che fu desarsenificato in gran parte col mezzo dell'acido solfidrico.

5. L' acido arsenico quando è contenuto nell' acido solforico non è tanto fisso quanto si crede, dacchè $1/_{12}$ di esso possa nella distillazione insieme all'acido in cui è sciolto.

6. Facendo reagire insieme il vapore di fosforo, l'aria ed il gas solfidrico con acqua sottoposta, si ottiene un reattivo che precipita l' acido arsenioso in istato di solfuro, quand'anco vi sia acido solforoso in abbondanza nella soluzione arsenicale, senza che decomponga palesemente l'acido solforoso.

7. L'alcoole metilico, l'alcool amilico, l'etere ed il cloroformio sciolgono discretamente l' anidride arseniosa porcellanica, l' essenza di trementina, la benzina e gli eteri leggieri del petrolio ne sciolgono tracce appena, l'essenza di trementina però scioglie l'anidride vetrosa.

8. L'etere dibattuto con acqua contenente anidride arseniosa in soluzione ne porta via una quantità corrispondente ad 1 milligramma per 15 c.c: se la soluzione acquosa dell'anidride fu inacidita con l' acido cloridrico ne porta via assai meno; se fu inacidita coll'acido solforico o coll'acido tartarico cessa di portarne via.

B. Panebianco—*Sulla forma cristallina di alcune sostanze della serie aromatica;* p 292-300.

V. Gazzetta Chimica t. IX, p. 354.

E. Becchi — *Nuove ricerche del boro e del vanadio;* p. 403-406.

L'autore con un metodo sensibilissimo di ricerca ha trovato il boro nell'albarese di Rignano, dell'Antella, del Monte alle Croci presso Firenze nel così detto calcare colombino, in molti travertini ed anche nell'arenaria di Fiesole; però in quantità assai piccola dacchè egli stima che deve giungere a mala pena ad $1/_{500000}$. Lo ha pure rinvenuto nella marna calcare e nell' albarese delle miniere di Montecatini, nel marmo bianco di Carrara, nella roccia basaltica che si usa per lastricare le strade di Roma ed in altri materiali numerosi, come le acque dei pozzi di Firenze, le ceneri delle piante ecc.

Egli ha inoltre trovato il vanadio nei calcari asgillosi, negli schieti galestrini, nelle arenarie, nelle ceneri delle piante.

Atti della R. Accademia dei Lincei.

TRANSUNTI. VOL. III.

(Da dicembre 1878 a giugno 1879)

Faremo cenno soltanto delle note che non sono state inserite nel vol. III degli Atti, del quale abbiamo precedentemente dato un estratto. o che non sono state altrimente pubblicate per intero o in estratto nella Gazzetta Chimica.

Q. Sella — *Sul tungstato di didimio;* p. 26.

L'autore ebbe alcuni cristalli di tungstato di didimio dal prof. Cossa. Essi si presentano sotto forma di piccoli ed imperfetti ottaedri, di colore giallo cereo, traente al rosso. Dalle misure goniometriche, che si poterono prendere sopra uno di essi, l'autore conchiude che probabilmente essi sono dimetrici con angolo approssimativo $111,11\bar{1} = 49°,40'$. I tungstati di calcio e di piombo sono pure dimetrici con angoli per la scheelite di 49°,27' e per la stolzite di 48°35'. Vale a dire che i tre tungstati sarebbero isomorfi.

E Bechi — *Sulla Prenite e sulla Laumonite della miniera di Montecatini;* p. 114-117.

L'autore ha fatto alcune analisi dei cennati minerali.

A. Cossa — *Sul feldespato corindonifero del Biellese;* p. 229-230.

L'autore ebbe questo feldespato dal Sella e proveniva dalla località detta Foggia nel territorio di Trivero. Esso è bianco, compatto a frattura lamellare; ha il p. sp. di 2,628 a + 17°. Non è scomposto dall'acido cloridrico; per la calcinazione perde soltanto 0,294 %.

L'analisi spettrale mostra che non contiene traccia di litio, cesio e rubidio. La sua composizione è la seguente:

Ossido di alluminio	93,725
Ossido ferrico	1,094
Anidride silicica con tracce molto sensibili di anidride titanica	3,141
Calce	tracce
Acqua	0,867
	98,827

S. Cannizzaro e G. Carnelutti — *Sopra alcuni derivati della Santonina;* p. 241-242.

La santonina $C_{15}H_{18}O_3$ bollita con HI e fosforo fissa due atomi d'idrogeno e dà un acido monobasico energico, che gli autori chiamano *acido santonoso.*

il suo colore ha cominciato a mutarsi in verde fosco, indi in verde più chiaro, lo stesso intorbidamento è andato man mano scemandosi, e senza depositarsi la sostanza che lo intorbidava, trascorso il sesto giorno, è divenuto quasi affatto trasparente di color verde gialliccio. L'altra porzione concentrata nella stufa, ha dato un po' di sedimento, il colore è divenuto meno fosco, ma non è divenuta trasparente; nondimeno si è avuto con la filtrazione liquore limpido e di colore alquanto più chiaro del precedente.

Da queste due soluzioni che si possono considerare per la massima parte, se non in tutto, formate di vesbiato ammonico neutro, ho avuto per i saggi fatti le stesse reazioni delle quali riferirò le più notevoli. Con l'idrogeno solforato diventano di color bruno, restano per alcune ore trasparenti, e poi si produce forte intorbidamento bruno prodotto da materie difficili a depositarsi. Se dopo l'idrogeno solforato si aggiunge alquanto di acido cloroidrico, si ha subito precipitato bruno nericcio, ed il liquore resta con lievissima tinta cilestrina poco apparente. Anche in queste soluzioni si è verificato quel che ho riferito discorrendo del vesbiato giallo di potassio, che cioè versando in esse prima acido cloroidrico e poi l'idrogeno solforato, invece di aversi precipitato bruno, si produce forte intorbidamento bianco. Con l'acido cloroidrico si colorano in giallo ed il colore in breve si dilegua. Con l'ammoniaca si colorano pure in giallo senza prodursi procipitato, o con pochissimo precipitato bianchiccio, il colore giallo si delegua col riscaldamento sino all'ebollizione, ritorna a comparire con l'aggiunzione di poco acido cloroidrico, e di nuovo si dilegua continuando a versare lo stesso acido, nel tempo stesso che si svolgono minutissime bollicine gassose.

L'ultimo deposito rimasto sul filtro, dopo la filtrazione del liquore torbido di nericcio, si è facilmente disciolto con l'acido cloroidrico producendosi soluzione verde. In essa l'ammoniaca ha dato precipitato bruno; l'idrogeno solforato ha dato forte intorbidamento gialliccio, e col riposo si è prodotto un po' di sedimento bruniccio, rimanendo il liquore soprastante torbido di bianchiccio.

Sembrami meritare qualche attenzione, i menzionati precipitati che facilmente si hanno con l'idrogeno solforato, mentre la soluzione azzurra dalla quale siamo partiti non era più capace di precipitare con lo stesso reattivo. Sia la sostanza che produce l'intorbidamento bianco, sia il precipitato nericcio, considerando le condizioni nelle quali l'una e l'altro si sono prodotti, sembra naturale doverli considerare come solfuri di vesbio; donde deriverebbe che il vesbio faccia un solfuro bianco ed un solfuro nero. Ma prima di accettare questa conchiusione, ho stimato necessario eseguire qualche saggio sui medesime precipitati.

Il precipitato di color bruno nericcio raccolto sul filtro col prosciugarsi diventa nero; fuso col sale di fosforo manifesta per i colori caratteristici del vetro la presenza del vesbio, riscaldato in piattello di platino sulla fiamma della lampada ad alcool, si accende come lo zolfo, lasciando per residuo polvere nera; il residuo è attaccato con qualche difficoltà dall'acido cloridrico, producendosi soluzione verde. Quindi senza alcun dubbio esso è solfuro di vesbio. Quanto alla sostanza che produce l'intorbidamento bianco, nè col riposo, nè col riscaldamento della soluzione

sino all' ebollizione mi è riuscito vederla depositata ; e di più il liquore passa torbido a traverso il filtro. Quindi non ho potuto direttamente riconoscere che cosa sia questa sostanza bianca con la scarsa quantità di vesbina di cui ho potuto fin'ora disporre.

3° *Reazione dello zinco.* — Con lo zinco immerso nella soluzione azzurra si ha che lentamente presso il metallo immerso questa si colora in bruno, e trascorse alcune ore, o anche molte ore se la soluzione è abbondante, tutto il liquore diventa di colore bruno così intenso che sembra affatto opaco, e bisogna allungarlo con molta acqua per vederlo trasparente, mentre conserva ancora il colore bruno. Sovrabbondando di più nell'aggiungere l'acqua, al colore bruno si mescola un po' di giallo.

Se invece di prendere la soluzione azzurra ottenuta con l' idrogeno solforato in una soluzione del primo vesbiato verde fosco fatta con l'acido cloroidrico, si prende l'altra soluzione di colore azzurro sbiadito che provviene dallo stesso vesbiato disciolto nell'acido nitrico, il colore del liquore comincia dal divenire verde presso lo zinco immerso, e lentamente si muta in giallo (1).

La soluzione bruna, aggiuntavi l'acqua sino a farla divenire trasparente, ha debole reazione acida In essa versando l'ammoniaca si è avuto abbondante precipitato verdastro, e disciolto il precipitato con acido cloroidrico, è ricomparso il colore bruno che man mano si è mutato in verde gialliccio, in verde azzurro ed in cilestrino. Con gli acidi cloroidrico, nitrico è solforico il colore bruno, con piccole differenze di tinte, si muta in verde che finisce col divenire cilestrino. Con l' idrogeno solforato si ha forte intorbidamento che sembra giallastro, e col riposo si forma deposito bianco (solfuro di zinco) e persiste il colore bruno della soluzione anche aggiungendo grande eccesso d'idrogeno solforato.

4° *Trattamento con l'idrogeno solforato.* — Avendo presente che le soluzioni acide che contengono il molibdeno, per minime tracce di questo corpo non ancora precipitato allo stato di solfuro con l' idrogeno solfo-

(1) *Ho pure fatto la pruova d' immergere lo zinco nella soluzione della vesbina nell'acido nitrico prima che con l' idrogeno solforato si fosse mutato il suo colore in azzurro. In questo caso s' intende che la soluzione contiene alcuni elementi che mancano nelle soluzioni azzurre prechè precipitati dall'idrogeno solforato. Ed ho osservato che anche in questo caso il colore verde della soluzione si muta in giallo, e che dipiù si depo sita una sostanza fioccosa gialla. Ometto intanto di descrivere altri particolari osservati in queste soluzioni che probabilmente vanno attribuiti più che al vesbio alle sostanze straniere che al vesbio sono unite. Per la medesima ragione ho tralasciato di riportare in questa memoria molte reazioni che, forse a torto, ho creduto dipendere non tanto dal vesbio, quanto dal trovarsi esso mescolato ad altre sostanze. E per certo una delle maggiori difficoltà incontrate nelle presenti ricerche è dipesa dalla impossibilità di avere per ora le sostanze sottoposte all'analisi di composizione definita e libere da materie straniere ; ed è per questo che prevedo le cose esposte andar soggette a non poche correzioni.*

rato, conservano il colore azzurro, ho voluto assicurarmi se anche il colore della soluzione che ho preso ad esaminare provvenisse dal moliddeno. Quindi ho versato in essa a larga mano la soluzione d'idrogeno solforato, poi filtrato il liquore l'ho concentrato con la ebollizione. Ripetendo per cinque volte questa operazione, nelle due prime volte, quantunque assai scarso, si è avuto un po' di precipitato bruno nericcio, alla terza volta sono rimasto incerto se qualche traccia dello stesso precipitato siasi prodotto, e nelle ultime due volte si è avuto soltanto un po' di solfo depositato. E nella soluzione azzurra dopo questi ripetuti trattamenti con l'idrogeno solforato ho verificato le medesime reazioni che si sono esposte per la soluzione in cui una volta sola si era aggiunto l'idrogeno solforato. Nè più ho ricercato il moliddeno, perchè il corpo che rendeva azzurro il liquore, anzichè in quantità minima, era molto abbondante; e molti dei caratteri che abbiamo esaminati non appartengono al moliddeno. Ammessa una certa relazione tra il vesbio ed il moliddeno, quando considero le sue reazioni fin qui esposte, assai meglio che col moliddeno trovo che esso abbia somiglianza col vanadio. E lasciando da parte molti caratteri di piccola impostanza, e qualche carattere da me trovato nel vesbio e che non so se riscontra nel vanadio, mi fanno principalmente credere il vesbio diverso dal vanadio, ed il colore azzurro che dalle soluzioni acide si ha con l'idrogeno solforato, ed il colore giallo rossiccio o affatto rosso del vesbiato di argento, e la reazione che si ritiene caratteristica del vanadio col cloruro ammonico che non ho trovato appartenere al vesbio.

CONCLUSIONE

Dalle cose fin qui dette si deduce che il vesbio forma un acido da noverarsi tra quelli che danno con gli alcali sali solubili, e con gli altri ossidi metallici sali insolubili nell'acqua ma solubili negli acidi; che le soluzioni acide del vesbiato di alluminio e ferro ottenuto dalla vesbina sono colorite in verde, e con l'idrogeno solforato il color verde si muta in azzurro; che le soluzioni acquose dei vesbiati alcalini sono colorate in giallo, ovvero sono affatto scolorite, secondo la maniera come essi sono stati prodotti; e danno con le soluzioni degli altri sali metallici precipitati di color vario secondo i metalli contenuti in queste soluzioni; che tra i precipitati più notevoli sono quelli del vesbiato di argento di color giallo rossiccio o rosso di minio, e l'altro del vesbiato di zinco ch'è verdastro: che le soluzioni di manganese fanno eccezione a questa regola, dappoichè non danno acun precipitato ed invece si colorano in giallo. Di più l'acido vesbico ottenuto dalla scomposizione del vesbiato di argento è rosso, quasi insolubile nell'acqua, e solubile negli acidi che si colorano in rosso; lo stesso acido ottenuto dai vesbiati alcalini scolorati è bianco poco solubile nell'acqua. Nelle soluzioni acide dei vesbiati l'ammoniaca e la potassa precipitano i vesbiati disciolti e nel tempo stesso ne disciolgono una porzione, e la soluzione che se ne ottiene è colorata in giallo dall'acido cloroidrico. Tutti i composti di vesbio fusi col sale di fosforo danno alla fiamma esterna vetro di color giallo, al quale si mescola un po' di rosso e di bruno, ed alla fiamma interna vetro di color verde.

Tra i fatti ammirevoli che s'incontrano nei composti di vesbio vanno ricordati quello del vesbiato giallo di potassio, che riscaldato sino a che giunga a fondersi, si annerisce e diventa insolubile nell'acqua, ma se si fa progredire la fusione sino a dare un liquido trasparente, ritorna solubile. E l'altro fatto non meno importante de' vesbiati solubili che nelle loro soluzioni neutre, aggiungendo prima l'idrogeno solforato e poi l'acido cloroidrico, si ha precipitato bruno nericcio; e se al contrario prima si rende acida la soluzione con l'acido cloroidrico e poi si aggiunge l'idrogeno solforato, si produce forte intorbidamento di color bianco.

Se gli esposti caratteri fanno presumere essere il vesbio un corpo diverso dagli altri fin'ora conosciuti, è pur vero che la sua storia rimane molto imperfetta, e restano non poche cose importanti a conoscersi. Ed oltre le correzioni a farsi nelle cose innanzi riferite, e che non tutte hanno potuto riuscire esatte per la impurità e la scarsezza delle sostanze adoperate, restano a sapersi i caratteri del corpo semplice, il suo peso equivalente, la maniera di determinare quantitativamente il vesbio, le formole chimiche, e le forme cristalline dei suoi composti. Avute queste conoscenze si potrà meglio giudicare se il vesbio sia un nuovo corpo; e da mia parte, se i mezzi e la mia poca abilità me lo permetteranno, mi propongo riempire le menzionate lacune.

Atti della R. Accademia dei Lincei.

MEMORIE—SERIE 3ª, VOL. III, 1879.

A. Cossa — *Sulla diffusione del Cerio, del Lantano e del Didimio*, p. 17-34.

Questa memoria è stata pubblicata nel vol. IX, p. 118 della Gazzetta Chimica.

J. Guareschi — *Sull'acido etilidendisolforico*, p. 45-55. V. Gazzetta Chimica, t. IX, p. 75.

E. Bechi — *Sulla composizione delle rocce della miniera di Montecatini*, p. 63-68.

La roccia conosciuta col nome di *Losima serpentinosa* che trovasi nell'ottavo piano della miniera di Montecatini e che impasta il minerale del filone ha secondo l'analisi dell'autore la composizione seguente:

Anidride silicica	36,36
Allumina	18,00
Protossido di ferro	6,16
Calce	1,05
Magnesia	21,18
Perdita al calore	17,25
Ossido di manganese Acido borico	tracce
	100,00

Egli è dell' opinione che tale roccia sia un miscuglio di *saponite* e di allumina idrata.

Da gr. 3150 di tale roccia l' autore ha inoltre ricavato gr. 0,262 di acido borico, sembra però che questo non sia egualmente sparso.

In vicinanza del filone trovasi una bella roccia serpentina di color verde cupo, della composizione:

Anidride silicica	38,00
Allumina	12,00
Protossido di ferro	4,56
Calce	0,86
Magnesia	31,81
Manganese	tracce
Acqua ed altre materie volatili	12,77
	100,00

Se da questa roccia si toglie l'allumina idrata rimane la composizione della vera serpentica. Essa contiene pure del boro (gr. 1,010 di fluoboborico potassico da gr. 12900), del nichel (gr. 0,009 sopra gr. 300) e del cromo (gr. 0,016 sopra gr. 300).

Nella miniera di Montecatini trovasi una bellissima *eufotide*, conosciuta generalmente col nome di *granitone*, dal quale può facilmente separarsi il diallaggio e la materia bianca; il primo ha la composizione:

Anidride silicica	50,402
Protossido di ferro	4,880
Allumina	5,314
Calce	20,922
Magnesia	12,594
Soda	1,026
Acido vanadico	1,832
Acido fosforico	0,003
Acido borico Ossido di manganese	tracce
Perdita al calore	1,974
	99,947

La materia bianca ha la durezza 6, il p. sp. di 2,6675 e la composizione:

Anidride silicica	58,096
Allumina	15,052
Calce	8,031
Soda	4,251
Potassa	1,044
Magnesia	1,000
Acido fosforico	0,150
Perdita al calore	2,376
	100,00

e sembra perciò che sia *andesite*.

Accanto al filone ed appiccata alla roccia serpentina l'autore ha rinvenuto una lamina di asbesto a lunghe fibre, che dette indizio di boro e del quale ha fatto pure l'analisi.

L'autore ha pure esaminato il così detto *gabro rosso*, che è la roccia che più spicca nella miniera di Montecatini, e fra gli altri ha ottenuto i risultati seguenti:

Anidrido silicica	55,902	49,527	49,406
Allumina	15,157	16,129	16,423
Ossido ferrico	14,146	14,600	15,007
Ossido manganico	1,620	1,330	1,911
Calce	2,813	4,326	2,875
Magnesia	5,760	7,102	5,895
Acido fosforico, potassa e soda	tracce	—	—
Perdita al calore	4,590	6,866	8,135
	99,988	99,880	99,652

L'autoro infine ha analizzato alcuni calcari della miniera e che sono il calcare bianco cristallino, l'albarese ed il calcario marnoso.

F. Selmi — *Di un processo delicato e sicuro per la ricerca tossicologica dell' arsenico; e di alcune osservazioni sul detto metalloide*, p. 163-182.

Il processo dell'autore per la ricerca dell'arsenico consta di due parti distinte; in una delle quali si opera a ricavare l' arsenico dalle materie che lo contengono, mentre nell'altra s'intende per mezzo dell'apparecchio di Marsh, ben disposto, a ricuperarlo per intero in forma di anello. Per ricavare l'arsenico l'autore ricorre al metodo di Schneider modificato in modo da non avere delle perdite. La sostanza da esaminare è trattata con acido solforico concentrato e caldo, e si fa nello stesso tempo attraversare da una corrente di acido cloridrico, il quale trasporta con sè, separandolo dalle sostanze organiche colle quali era mescolato, tutto l'arsenico allo stato di cloruro. Dopo le necessarie operazioni il liquido arsenicale è introdotto nell'apparecchio di Marsh.

L'autore dà molti utili e minuti dettagli sul modo di applicare il suo metodo e sulla costruzione ed il maneggio dell'apparecchio di Marsh e mostra come operando con le necessarie cure possa ottenersi l'anello metallico partendo da gr. 100 di sostanze animali, contenenti $1/_{400}$ di milligrammo di anidride arseniosa.

L'autore mostra inoltre come nelle condizioni indicate nessuna sostanza, oltre l' arsenico, possa dare l' anello metallico. Descrive inoltre con molta precisione il metodo per riconoscere con certezza gli anelli di arsenico, ed infine mostra come il metodo di Gauthier per la ricerca dell' arsenico non sia adattabile nel caso di materie troppo putrefatte o mummificate.

Questo breve sunto non da che il concetto generale del lavoro del prof. Selmi; per coloro che si occupano di ricerche tossicologiche è però necessario di prendere cognizione dell'intero lavoro e dei numerosi importanti particolari ai quali scende l'autore.

E. Paternò ed A. Oglialoro — *Nuovi studj sulla picrotossina*, p. 199-204. V. Gazz. chim. t. IX, p. 57.

F. Selmi — *Delle difficoltà di ottenere perfettamente privo di arsenico l'acido solforico, del modo con che riuscirvi e di altre cose che riguardano l'arsenico;* p. 249-256.

Ecco le conclusione di questa importante memoria:

1. L' acido solforico quale il commercio fornisce con la qualifica di purissimo e quale anche si purifica nel proprio laboratorio con l' acido solfidrico o i solfuri o cogli ossidanti, non può ritenersi scevro totalmente di arsenico quand'anche non ne dia contrassegno con l' apparecchio di Marsh provandolo nel modo consueto.

2. Per essere perfettamente sicuri che fu disarsenificato in modo assoluto, fa d'uopo sperimentarne almeno 1 chilogramma,

3. Per conseguire tale assaggio giova la distillazione del medesimo col cloruro di piombo, dopo di averlo diluito, per un chilogramma con gr. 300 di acqua, cercando se i primi prodotti della distillazione riagiscono con l'acido solfidrico.

4. Il cloruro di piombo può servire utilmente per l'ultima purificazioni dell' acido solforico, dopo che fu desarsenificato in gran parte col mezzo dell'acido solfidrico.

5. L' acido arsenico quando è contenuto nell' acido solforico non è tanto fisso quanto si crede, dacchè $^1/_{12}$ di esso possa nella distillazione insieme all'acido in cui è sciolto.

6. Facendo reagire insieme il vapore di fosforo, l'aria ed il gas solfidrico con acqua sottoposta, si ottiene un reattivo che precipita l' acido arsenioso in istato di solfuro, quand'anco vi sia acido solforoso in abbondanza nella soluzione arsenicale, senza che decomponga palesemente l'acido solforoso.

7. L'alcoole metilico, l'alcool amilico, l'etere ed il cloroformio sciolgono discretamente l' anidride arseniosa porcellanica, l' essenza di trementina, la benzina e gli eteri leggieri del petrolio ne sciolgono tracce appena, l'essenza di trementina però scioglie l'anidride vetrosa.

8. L'etere dibattuto con acqua contenente anidride arseniosa in soluzione ne porta via una quantità corrispondente ad 1 milligramma per 15 c.c: se la soluzione acquosa dell'anidride fu inacidita con l' acido cloridrico ne porta via assai meno; se fu inacidita coll'acido solforico o coll'acido tartarico cessa di portarne via.

B. Panebianco—*Sulla forma cristallina di alcune sostanze della serie aromatica;* p 292-300.

V. Gazzetta Chimica t. IX, p. 354.

E. Bechi — *Nuove ricerche del boro e del vanadio;* p. 403-406.

L'autore con un metodo sensibilissimo di ricerca ha trovato il boro nell'albarese di Rignano, dell'Antella, del Monte alle Croci presso Firenze nel così detto calcare colombino, in molti travertini ed anche nell'arenaria di Fiesole; però in quantità assai piccola dacchè egli stima che deve giungere a mala pena ad $^1/_{500000}$. Lo ha pure rinvenuto nella marna calcare e nell' albarese delle miniere di Montecatini, nel marmo bianco di Carrara, nella roccia basaltica che si usa per lastricare le strade di Roma ed in altri materiali numerosi, come le acque dei pozzi di Firenze, le ceneri delle piante ecc.

Egli ha inoltre trovato il vanadio nei calcari asgillosi, negli schieti galestrini, nelle arenarie, nelle ceneri delle piante.

Atti della R. Accademia dei Lincei.

TRANSUNTI. VOL. III.

(Da dicembre 1878 a giugno 1879)

Faremo cenno soltanto delle note che non sono state inserite nel vol. III degli Atti, del quale abbiamo precedentemente dato un estratto. o che non sono state altrimente pubblicate per intero o in estratto nella Gazzetta Chimica.

Q. Sella — *Sul tungstato di didimio;* p. 26.

L'autore ebbe alcuni cristalli di tungstato di didimio dal prof. Cossa. Essi si presentano sotto forma di piccoli ed imperfetti ottaedri, di colore giallo cereo, traente al rosso. Dalle misure goniometriche, che si poterono prendere sopra uno di essi, l'autore conchiude che probabilmente essi sono dimetrici con angolo approssimativo $111,11\bar{1} = 49°,40'$. I tungstati di calcio e di piombo sono pure dimetrici con angoli per la scheelite di $49°,27'$ e per la stolzite di $48°35'$. Vale a dire che i tre tungstati sarebbero isomorfi.

E Bechi—*Sulla Prenite e sulla Laumonite della miniera di Montecatini;* p. 114-117.

L'autore ha fatto alcune analisi dei cennati minerali.

A. Cossa — *Sul feldespato corindonifero del Biellese;* p. 229-230.

L'autore ebbe questo feldespato dal Sella e proveniva dalla località detta Foggia nel territorio di Trivero. Esso è bianco, compatto a fruttura lamellare; ha il p. sp. di 2,628 a + 17°. Non è scomposto dall'acido cloridrico; per la calcinazione perde soltanto 0,294 %.

L'analisi spettrale mostra che non contiene traccia di litio, cesio e rubidio. La sua composizione è la seguente:

Ossido di alluminio	93,725
Ossido ferrico	1,094
Anidride silicica con tracce molto sensibili di anidride titanica	3,141
Calce	tracce
Acqua	0,867
	98,827

S. Cannizzaro e G. Carnelutti — *Sopra alcuni derivati della Santonina;* p. 241-242.

La santonina $C_{15}H_{18}O_3$ bollita con HI e fosforo fissa due atomi d'idrogeno e dà un acido monobasico energico, che gli autori chiamano *acido santonoso.*

Esso si fonde a 178-179° e dà sali cristallizzati; il suo etere metilico si fonde a 82°, quello etilico a 117°. Il santonito etilico in soluzione eterea scaldato con sodio, e quindi con joduro di etile dà un etere, che per saponificazione fornisce l' *acido etilsantonoso* cristallizzabile in aghetti setacei, fusibili a 118°, e che ripristina l' acido santonoso per l' azione di Hl.

L'acido santonoso scaldato in un bagno di piombo fuso sembra che si trasformi in un' anidride, che per l'azione della potassa genera un isomero dell'acido santonoso detto dagli autori *acido isosantonoso*: quest'ultimo si fonde a 155° ed il suo etere etilico a 117°. L'etere etilico dell'acido isosantonoso non è alterato dal sodio.

Tanto l'acido santonoso che l'isosantonoso scaldati con l'idrato baritico si trasformano in un fenol, fusibile verso 135° della composizione $C_{12}H_{12}O$, il cui derivato metilico si fonde a 68° e quelle acetilico a 78°.

S. Cannizzaro ed L. Valenti — *Sopra un nuovo isomero della santonina,* p. 242-243.

Scaldando l'acido santonico con 10 volte il proprio peso di acido solforico concentrato per circa 3 ore a b. m. e diluendo poscia con acqua, cristallizza dopo 24 ore il nuovo isomero della santonina, che allo stato di purezza si fonde a 137-138°.

Trattato con soda in soluzione acquosa si trasforma in metasantonato.

A. Cossa — *Osservazioni chimico-microscopiche sulla cenere dell'Etna caduta a Reggio di Calabria il 28 maggio 1879, e sulla lava raccolta a Giarre il 2 giugno;* p. 248-249.

Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino

t. XIV-Dispensa 1ª a 7ª (da novembre 1878 a giugno 1879)

C. Coppa — *Sulla decomposizione elettrolica dell' acido solforico diluito;* p. 224-228.

L'autore allo scopo di risolvere se nella elettrolisi dell'acido solforico diluito, si decomponga direttamente l' acqua resa conduttrice dalla presenza dell'acido, o se invece come si ammette generalmente è l'acido che si decompone, e considerando che in quest'ultimo caso deve aumentarsi la concentrazione dell' acido al polo positivo, ha fatto delle esperienze apposite che gli hanno mostrato che realmente durante l'elettrosi l'acido solforico si accumulato al polo positivo, e che mostrano quindi che nella elettrolisi dell'acqua acidulata è l'acido che si decompone.

Altre esperienze fatte con l'idrato potassico lo anno condotto ad un risultato simile.

G. Monselice — *Di una nuova buretta per le analisi volumetriche;* p. 555-561 (con una tavola)

G. Basso — *Fenomeni che accompagnano l'elettrosi dei composti metallici;* p. 843-858 (con una tavola).

Trattando questa memoria di quistioni puramente fisiche ci limitiamo a darne il solo titolo, perchè possono prenderne cognizione coloro che s'interessano più specialmente dell'argomento.

Atti del R. Istituto Veneto

t. V, serie 5ª — 1879

G. Bizio—*Intorno all'acqua minerale di Civillina. Raffronti analitici;* p. 521-525.

L' autore avendo ripetuto l' analisi di quest' acqua minerale già da lui fatta 1865, ha trovato come si scorge dal seguente prospetto che essa non ha punto modificata la sua natura

Materie fisse sciolte in parti mille in peso di acqua minerale di Civillina

	Analisi dell'anno 1865	Posta in commercio durante l'anno 1878	
		dalle vasche vecchie	dalle vasche nuove
	Grav. spec.	Grav. spec.	Grav. spec.
1. *In quantità determinata*	= 1,00513	= 1,00546	= 1,00579
Cloruro di sodio	0,00445	0,00480	0,00580
Solfato di sodio	0,02020	0,22514	0,28638
« « potassio	0,01215	0,12966	0,13789
« « ammonio	0,01376	0,01040	0,01951
« « calcio	0,88019	1,35871	1,38746
« « magnesio.	0,80058	0,98748	1,09592
« « alluminio.	0,77507	1,28414	1,50764
« ferroso.	2,50414	3,21518	3,39210
» manganoso	0,01018	0,02762	0,03401
« rameico.	0,00191	0,00178	0,00206
Arseniato ferrico . . . . . ,	0,00783	0,00856	0,00874
Acido solforico libero	0,22043	0,04484	0,03168
« silicico.	0,03160	0,02979	0,03851
	5,28249	7,32310	7.94770
2° *In quantità indeterminata* Litina, Barite, Stronziana, Cobalto, Nichelio, Zinco, Piombo, Stagno, Acido fosforico, Acido nitrico, Fluoro, Materia organica.			

G. Dal Sie — *Sulla polvere insetticida, data dai fiori del Chrysantheum cinerariaefolium;* p. 623-632.

V. Gazz. Chim. t. IX, p 445.

G. Bizio — *Analisi chimica dell'acqua minerale di Valgrande;* pagina, 945-968.

È limpida e scolorita; ha odore d'idrogeno solforato; la sua temperatura è di+5°,6, mentre la temperatura ambiente variava da+8 a+14°,5: il suo p: sp. a 10° è uguale a 1,001789.

Il risultato di un'analisi molto accurata e della quale l'autore descrive con dettaglio i metodi, è stato il seguente:

	In mille parti in peso di acqua
Cloro	0,001375
Acido solforico	1,161519
« carbonico	0,238596
« silicico	0,005923
Calce totale	0,741761
« disciolta nell'acqua bollita	0,668675
« precipitata con l'ebollizione	
« dell'acqua	0,073086
Magnesia	0,133405
Stroziana	0,003543
Ossido ferroso	0,000691
Potassa	0,027024
Soda	0,013611
Litina	0,001602
Ossido ammonico	0,000696
Idrogeno solfurato	0,005456

Rendiconto della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli.

Anno XVIII, 1879—fasc. 1° a 8°

Giovanni Freda — *Sulla presenza dell'acido antimonioso in un prodotto Vesuviano;* p. 12-15.

L'autore ha analizzato la incrostazione bianca di una scoria raccolta dal prof. Guiscardi sul Vesuvio nel 1854, ed ha trovato che in 100 parti essa contiene:

SbO_3	0,94
Fl	28,55
SiO_2	17,88
AsO_3	18,54
CaO	7,60
MgO	4,12
F_2O_3	1,66
NaO	11,38
KO	8,52
SO_3	1,16
HO	10,22
	110,57

L' eccesso nella somma dipende dal fatto che sono considerati allo stato di ossidi anche gli elementi che nella sostanza erano combinati col fluore, e togliendo infatti la quantità corrispondente di ossigeno che è = 12,02, la somma cennata si riduce a 98,55.

S. De Luca—*Nuove ricerche chimiche sopra una materia somigliante a filo carbonizzato rinvenuta negli scavi di Pompei;* p. 44-46.

La composizione di qnesta sostanza è data dal seguente specchietto:

Acqua	14,5
Carbonio	60,2
Idrogeno	2,5
Ossigeno (per differenza)	3,3
Azoto	2,8
Ceneri	16,7
	100,0

Eliminando le ceneri e l'acqua il rapporto centesimale degli altri elementi risulta:

Carbonio	87,50
Idrogeno	3,64
Azoto	4,07
Ossigeno	4,79
	100,00

mentre che il lino bene imbiancato e lavato contiene

Carbonio	44,45
Idrogeno	6,17
Ossigeno	49,38
	100,00

L'autore suppone quindi che il prodotto pompeiano risulti da un alterazione di fili di lino, per effetto della quale l'ossigeno e l'idrogeno si siano eliminati probabilmente sotto forma di acqua.

S. De Luca — *Ricerche chimiche sopra una materia stratiforme rinvenuta negli scavi di Pompei;* p. 68-70.

La materia in esame è di un colore giallo sporco ; è friabilissima ; non ha sapore ed è quasi insolubile nell'acqua, si scioglie a caldo negli acidi cloridrico ed azotico.

Contiene circa il 19 % di acqua, oltre al 4 % di materie volatili per la calcinazione. — Contiene solfati, calce, silice, magnesia, allumina e tracce di ferro. — Dall' esame microscopico può dedursi che la sostanza in esame poteva rappresentare in origine un mucchio di tela trasformato pel lungo tempo esclusivamente in materie minerali, o parte di una grossa conchiglia in via di decomposizione, ovvero qualche pezzo di legno o di corteccia di figura quasi sferica

S. De Luca — *Ricerche sulle uova di gallina tenute nel latte di calce*; p. 93-96.

L'autore aveva precedentemente mostrato che la densità delle uova fresche è maggiore di quella dell' acqua, che le uova abbandonate all' aria perdono di peso e diventano più leggiere dell' acqua dopo 20 giorni almeno. Ha fatto ora una serie di esperienze sulle variazione che le uova subiscono quando sono immerse per lungo tempo nell' acqua di calce, dalle quali esperienze risulta che non solo non perdono di peso ma che anzi subiscono un leggiero aumento, e si alterano meno prontamente di quando sono esposte all'aria. L'autore ha inoltre esaminato i torli e l'albumina delle uova così conservate.

R. Januario—*Sulla sintesi dell'idrogeno solfurato e dell'idrogeno seleniato. Lettera al prof. De Luca;* p. 145-146.

L'autore ha trovate che l'idrogeno comincia a combinarsi allo zolfo a 120°, e che la formazione dell'idrogeno solforato diventa molto sensinile a 200°.

Il selenio non si combina punto con l'idrogeno sino a 350°, alla temperatura dell'ebollizione produconsi però quantità molto apprezzabili d'idrogeno seleniato.

S. De Luca—*Sulla presenza dei composti di litio nelle acque del mare;* p. 164-165.

L'autore operando su dieci litri di acqua di mare, presa in diversi punti fra Pozzuoli e Castellammare, ha potuto constatare in essa il litio, ed in maggior copia nei punti dove l'acqua del mare si trova più soggetta all'azione delle terre vulcaniche.

SOMMARIO DI GIORNALI

J. Liebig's Annalen der Chemie

B. 195-1879.

H. Huebner — *Sugli acidi nitrosalicilici e la isomeria dei derivati della benzina;* p. 1.

C. Petri — *Ulteriori studj sugli acidi fumarico e maleico;* p. 56.

Il solo fatto che non poteva spiegarsi con le formole date da Fittig per gli acidi fumarico e maleico, era l'esistenza di due acidi monobromomaleici isomeri. L'autore dimostra che tali acidi sono uno bromomaleico, l'altra bromofumarico.

H. Kopp—*Sugli acidi organici che si ottengono per la saponificazione dell'essenza di camomilla romana*; p. 81. Vedi Gazz. Chim. t. VII, pag. 51.

J. Köbig — *Sui costituenti della essenza di camomilla romana ;* pag. 92.

L'essenza fu divisa per distillazioni frazionate in 5 frazioni.

La 1.ª bollente da 147-148° è un *etere dell'acido isobutirico,* probabilmente quello etilico mischiato a tracce d'idrocarburo.

La 2.ª bollente a 177-177°,5 è *angelicato isobutilico.*

La 3.ª bollente a 200-201° fu riconosciuta per *angelicato amilico* con piccole quantità di tigliato dello stesso alcool.

La 4.ª bollente a 204-205° è un miscuglio simile al precedente nel quale predomina però il *tigliato amilico.*

La 5.ª infine che bolle sopra 220° decomponendosi saponificata per lo scaldamento con potassa in tubi chiusi, fornisce due acidi volatili che sono *l'angelico* ed il *tiglinico,* un *alcool eptilico* ed un isomero della canfora, liquido oleoso spesso bollente a 213°,5-214°,5 che l'autore chiama *antemol,* che è stato riconosciuto per un derivato ossidrilico di un terpene; scaldato con l'anidride acetica fornisce un derivato acetilico e per l'ossidazione acido paratoluico e tereftalico.

Al. Pegenstecher — *Studj sugli acidi angelico e tiglinico;* p. 108.

L'autore separa i due acidi per mezzo dei sali calcici, essendo il tigliato pochissimo solubile nell'acqua fredda, l'angelicato molto.

L'*acido tiglinico* si scioglie nella soluzione concentratissima di HBr, e dopo alcune ore comincia a separarsi *l' acido bromoidrotiglinico* $C_5H_9BrO_2$ in cristalli monosimmetrici fusibili a 66°-66°,5; l'*acido angelico* fornisce lo stesso prodotto. Questo acido bromurato trattato con carbonato sodico vi si scioglie e poi si decompone nel senso della equazione:

$$C_4H_8Br.COONa = C_4H_8 + CO_2 + NaBr$$

svolgendo *pseudobutilene*, che dà un bromuro bollente a 156-158°. Scaldato con acqua perde invece HBr e rigenera acido tiglinico, insieme a piccole quantità del pseudobutilene. Per l'azione dell'idrogeno nascente dà *acido idrotiglinico* $C_5H_{10}O_6$, liquido bollente a 177°, del p. sp. di 0,941 a 21°, e probabilmente identico all' acido etilmetilacetico recentemente ottennto da Saur.

Infine per l'azione del bromo l'acido tiglinico fornisce per addizione l'*acido dibromoidrotiglinico* fusibile a 86-86°,5. Lo stesso prodotto si forma pure con l'acido angelico. Quest'acido bromurato per l'azione dell'acqua o del carbonato sodico fornisce un *monobromobutilene* C_4H_7Br, bollente a 86-88° e per l'azione dell' idrogeno nascente si trasforma in acido idrotiglinico; non è quindi esatta l' osservazione di Jaffè che il prodotto di addizione dell' acido angelico per l'azione dell' H nascente lo rigenerava.

R. Fittig — *Osservazioni sulla costituzione degli acidi angelico e tiglinico;* p. 128.

R. Fittig e F. Binder — *Sui prodotti di addizione dell'acido cinnamico;* p. 131.

Vedi il breve cenno di questo lavoro a p. 50 del vol. VII di questa Gazzetta.

E. Posen — *Notizia sull'acido amidoidrocinnamico;* p. 143.

Si forma per l'azione dell'ammoniaca sull'acido bromoidrocinnamico e si fonde a 120-121°; non ha pronunziate nè le proprietà basiche, nè quelle acide.

R. Fittig e C. Warster — *Sugli acidi atropico ed isoatropico;* pag. 145.

L' acido atropico, isomero del cinnamico, derivato dall' atropina è stato principalmente studiato da Kraut e da Lossen.

Gli autori hanno cominciato dal preparare l'acido tropico, del quale hanno trovato il p. di fus. a 117-118°, come Lossen. Per la preparazione dell'acido atropico conveniente però scaldare direttemonte 50 gr. di atropina con 100 di barite ed un litro di acqua; si ottengono così da 20 a 22 gr. di acido atropico. Si purifica per cristallizzazione da un miscuglio di parti eguali di acqua ed alcool. Si fonde a 106-107° e distilla a 202-204° alla pressione di 75 m.m, alla pressione ordinaria si decompone parzialmente. Si trasforma l'acido atropico in isoatropico già per reiterate fusioni, o meglio scaldandolo con acqua; l'acido isootropico è pochissimo solubile nell' acqua anche bollente, facilmente nell' alcool, e si fonde a 240-240°,5.

L' acido atropico si combina ad HBr e fornisce l' *acido bromoidroatropico* fusibile a 93-94°, il quale per l' azione del carbonato sodico e dell'acqua bollente dà luogo all' *acido atrolattico* $C_9H_{10}O_3$, isomero dell'acido tropico, e del quale gli autori esaminano parecchi sali. Similmente l'acido bromoidroatropico per l'azione dell'ammoniaca dà un *amidoacido* fus. a 169°,5.

L'acido atropico si combina pure a Br e forma l' *acido dibromoidroatropico* $C_9H_8Br_2O_2$, fus. a 115-116°, il quale bollito con acqua fornisce un miscuglio di *acetofenone* $C_6H_5.CO.CH_3$ e di *acido monobromoatropico*, quest'ultimo si combina a Br_2 e dà l'*acido tribromoidroatropico*.

L'acido atropico ed il dibromoidroatropico per l'azione dell'idrogeno nascente danno l' *acido idroatropico* $C_9H_{10}O_2$, liquido che a-20° non si solidifica e che bolle a 264-265°.

Da tutti questi fatti gli autori deducono per l' acido atropico la formola $C_6H_5C\begin{cases}COOH\\CH_2\end{cases}$.

R. Fittig — *Considerazioni teoretiche sulla formazione degli idrocarburi non saturi e sui prodotti di addizione degli acidi non saturi;* pag. 169.

W. Städel — *Sui prodotti di sostituzione alogeni dell' etane ;* pagina 180.

L'autore riunisce in questa memoria le esperienze su questo argomento insieme a Denzel e delle quali abbiamo fatto cenno a p. 164 del vol. IX di questa *Gazzetta.*

J. Denzel — *Prodotti di sostituzione clorobromurati e bromurati dell'etilene;* p. 105. V. Gazz. Chim. t. IX, p. 164.

J. Denzel — *Nomenclatura e punti di ebollizioone dei prodottti di sostituzione clorobromurati e bromurati dell'etilene e dell' etane;* p. 210.

W. Städel ed E Hahn—*Apparato semplice per regolare la variazione della pressione nelle distillazioni nel vuoto, nella determinazione dei punti di ebollizione ecc.;* p. 218.

G. F. Becker — *Sulla riduzione delle pesate nel vuoto nell'analisi chimica;* p. 222.

Em. Schöne — *Ricerche esperimentali sul perossido d'idrogeno ;* pag. 228.

L. Jawein — *Sugli essileni che si formano dagli alcool essilici terziarj e sulla polimerizzazione;* p. 223.

L'autore ha preparato gli ossileni corrispondenti ai tre alcooli essilici terziari cioè al dimetilpropilcarbinol, al dimetilisopropilcarbinol e al dietildimetilcarbinol; ha perciò fatto agire la potassa alcoolica sugli ioduri corrispondenti ai tre alcooli.

Il *dimetiletiletilene* $\begin{matrix}CH.C_2H_5\\ \|\\ C(CH_3)_2\end{matrix}$ bolle a 120-124° e dà un bromuro bollente a 192° scomponendosi; il p. sp. a 0° è 0,702. All'ossidazione fornisce acidi acetico e propionico.

L'essilene dal dietilmetilcarbinol bolle a 69,5-71° ed ha il p. sp. a 0° di 0,7012 e può rappresentarsi colla formola $\begin{matrix}CH.CH_3\\ \|\\ C(CH_3)(C_2H_5)\end{matrix}$

O. Jacobsen—*Sui prodotti della fusione del mesitilensolfato potassico con l'idrato potassico;* p. 265. V. Gazz. Chim t. IX, p. 180.

H. Schiff—*Sull'analisi dei composti organici contenenti gli alogeni o l'azoto;* p. 293.

E. v. Sommaruga—*Sulla grandezza molecolare dell'indaco;* p. 302.

L'autore determina la densità di vapore dell' azzurro d'indaco e ne stabilisce la formola $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Descrive pure dettagliatamente il metodo per ottenere puro questo composto.

Egli è dell' opinione che tale roccia sia un miscuglio di *saponite* e di allumina idrata.

Da gr. 3150 di tale roccia l' autore ha inoltre ricavato gr. 0,262 di acido borico, sembra però che questo non sia egualmente sparso.

In vicinanza del filone trovasi una bella roccia serpentina di color verde cupo, della composizione:

Anidride silicica	38,00
Allumina	12,00
Protossido di ferro	4,56
Calce	0,86
Magnesia	31,81
Manganese	tracce
Acqua ed altre materie volatili	12,77
	100,00

Se da questa roccia si toglie l'allumina idrata rimane la composizione della vera serpentica. Essa contiene pure del boro (gr. 1,010 di fluoboborico potassico da gr. 12900), del nichel (gr. 0,009 sopra gr. 300) e del cromo (gr. 0,016 sopra gr. 300).

Nella miniera di Montecatini trovasi una bellissima *eufotide*, conosciuta generalmente col nome di *granitone*, dal quale può facilmente separarsi il diallaggio e la materia bianca; il primo ha la composizione:

Anidride silicica	50,402
Protossido di ferro	4,880
Allumina	5,314
Calce	20,922
Magnesia	12,594
Soda	1,026
Acido vanadico	1,832
Acido fosforico	0,003
Acido borico Ossido di manganese	tracce
Perdita al calore	1,974
	99,947

La materia bianca ha la durezza 6, il p. sp. di 2,6675 e la composizione:

Anidride silicica	58,096
Allumina	15,052
Calce	8,031
Soda	4,251
Potassa	1,044
Magnesia	1,000
Acido fosforico	0,150
Perdita al calore	2,376
	100,00

e sembra perciò che sia *andesite*.

Accanto al filone ed appiccata alla roccia serpentina l'autore ha rinvenuto una lamina di asbesto a lunghe fibre, che dette indizio di boro e del quale ha fatto pure l'analisi.

L'autore ha pure esaminato il così detto *gabro rosso*, che è la roccia che più spicca nella miniera di Montecatini, e fra gli altri ha ottenuto i risultati seguenti:

Anidrido silicica	55,902	49,527	49,406
Allumina	15,157	16,129	16,423
Ossido ferrico	14,146	14,600	15,007
Ossido manganico	1,620	1,330	1,911
Calce	2,813	4,326	2,875
Magnesia	5,760	7,102	5,895
Acido fosforico, potassa e soda	tracce	—	—
Perdita al calore	4,590	6,866	8,135
	99,988	99,880	99,652

L'autore infine ha analizzato alcuni calcari della miniera e che sono il calcare bianco cristallino, l'albarese ed il calcario marnoso.

F. Selmi — *Di un processo delicato e sicuro per la ricerca tossicologica dell' arsenico; e di alcune osservazioni sul detto metalloide*, p. 163-182.

Il processo dell'autore per la ricerca dell'arsenico consta di due parti distinte; in una delle quali si opera a ricavare l' arsenico dalle materie che lo contengono, mentre nell'altra s'intende per mezzo dell'apparecchio di Marsh, ben disposto, a ricuperarlo per intero in forma di anello. Per ricavare l'arsenico l'autore ricorre al metodo di Schneider modificato in modo da non avere delle perdite. La sostanza da esaminare è trattata con acido solforico concentrato e caldo, e si fa nello stesso tempo attraversare da una corrente di acido cloridrico, il quale trasporta con sè, separandolo dalle sostanze organiche colle quali era mescolato, tutto l'arsenico allo stato di cloruro. Dopo le necessarie operazioni il liquido arsenicale è introdotto nell'apparecchio di Marsh.

L'autore dà molti utili e minuti dettagli sul modo di applicare il suo metodo e sulla costruzione ed il maneggio dell'apparecchio di Marsh e mostra come operando con le necessarie cure possa ottenersi l'anello metallico partendo da gr. 100 di sostanze animali, contenenti $^1/_{400}$ di milligrammo di anidride arseniosa.

L'autore mostra inoltre come nelle condizioni indicate nessuna sostanza, oltre l' arsenico, possa dare l' anello metallico. Descrive inoltre con molta precisione il metodo per riconoscere con certezza gli anelli di arsenico, ed infine mostra come il metodo di Gauthier per la ricerca dell' arsenico non sia adattabile nel caso di materie troppo putrefatte o mummificate.

Questo breve sunto non da che il concetto generale del lavoro del prof. Selmi; per coloro che si occupano di ricerche tossicologiche è però necessario di prendere cognizione dell'intero lavoro e dei numerosi importanti particolari ai quali scende l'autore.

E. Paternò ed A. Oglialoro — *Nuovi studj sulla picrotossina*, p. 199-204. V. Gazz. chim. t. IX, p. 57.

F. Selmi — *Delle difficoltà di ottenere perfettamente privo di arsenico l'acido solforico, del modo con che riuscirvi e di altre cose che riguardano l'arsenico;* p. 249-256.

Ecco le conclusione di questa importante memoria:

1. L' acido solforico quale il commercio fornisce con la qualifica di purissimo e quale anche si purifica nel proprio laboratorio con l' acido solfidrico o i solfuri o cogli ossidanti, non può ritenersi scevro totalmente di arsenico quand'anche non ne dia contrassegno con l' apparecchio di Marsh provandolo nel modo consueto.

2. Per essere perfettamente sicuri che fu disarsenificato in modo assoluto, fa d'uopo sperimentarne almeno 1 chilogramma,

3. Per conseguire tale assaggio giova la distillazione del medesimo col cloruro di piombo, dopo di averlo diluito, per un chilogramma con gr. 300 di acqua, cercando se i primi prodotti della distillazione riagiscono con l'acido solfidrico.

4. Il cloruro di piombo può servire utilmente per l'ultima purificazioni dell' acido solforico, dopo che fu desarsenificato in gran parte col mezzo dell'acido solfidrico.

5. L' acido arsenico quando è contenuto nell' acido solforico non è tanto fisso quanto si crede, dacchè $1/_{12}$ di esso possa nella distillazione insieme all'acido in cui è sciolto.

6. Facendo reagire insieme il vapor di fosforo, l'aria ed il gas solfidrico con acqua sottoposta, si ottiene un reattivo che precipita l' acido arsenioso in istato di solfuro, quand'anco vi sia acido solforoso in abbondanza nella soluzione arsenicale, senza che decomponga palesemente l'acido solforoso.

7. L'alcoole metilico, l'alcool amilico, l'etere ed il cloroformio sciolgono discretamente l' anidride arseniosa porcellanica, l' essenza di trementina, la benzina e gli eteri leggieri del petrolio ne sciolgono tracce appena, l'essenza di trementina però scioglie l'anidride vetrosa.

8. L'etere dibattuto con acqua contenente anidride arseniosa in soluzione ne porta via una quantità corrispondente ad 1 milligramma per 15 c.c: se la soluzione acquosa dell'anidride fu inacidita con l' acido cloridrico ne porta via assai meno; se fu inacidita coll'acido solforico o coll'acido tartarico cessa di portarne via.

B. Panebianco—*Sulla forma cristallina di alcune sostanze della serie aromatica;* p 292-300.

V. Gazzetta Chimica t. IX, p. 354.

E. Bechi — *Nuove ricerche del boro e del vanadio;* p. 403-406.

L'autore con un metodo sensibilissimo di ricerca ha trovato il boro nell'albarese di Rignano, dell'Antella, del Monte alle Croci presso Firenze nel così detto calcare colombino, in molti travertini ed anche nell'arenaria di Fiesole; però in quantità assai piccola dacchè egli stima che deve giungere a mala pena ad $1/_{500000}$. Lo ha pure rinvenuto nella marna calcare e nell' albarese delle miniere di Montecatini, nel marmo bianco di Carrara, nella roccia basaltica che si usa per lastricare le strade di Roma ed in altri materiali numerosi, come le acque dei pozzi di Firenze, le ceneri delle piante ecc.

Egli ha inoltre trovato il vanadio nei calcari asgillosi, negli schieti galestrini, nelle arenarie, nelle ceneri delle piante.

Atti della R. Accademia dei Lincei.

TRANSUNTI. VOL. III.

(Da dicembre 1878 a giugno 1879)

Faremo cenno soltanto delle note che non sono state inserite nel vol. III degli Atti, del quale abbiamo precedentemente dato un estratto. o che non sono state altrimente pubblicate per intero o in estratto nella Gazzetta Chimica.

Q. Sella — *Sul tungstato di didimio;* p. 26.

L'autore ebbe alcuni cristalli di tungstato di didimio dal prof. Cossa. Essi si presentano sotto forma di piccoli ed imperfetti ottaedri, di colore giallo cereo, traente al rosso. Dalle misure goniometriche, che si poterono prendere sopra uno di essi, l'autore conchiude che probabilmente essi sono dimetrici con angolo approssimativo $111,11\bar{1} = 49°,40'$. I tungstati di calcio e di piombo sono pure dimetrici con angoli per la scheelite di 49°,27' e per la stolzite di 48°35'. Vale a dire che i tre tungstati sarebbero isomorfi.

E Bechi — *Sulla Prenite e sulla Laumonite della miniera di Montecatini;* p. 114-117.

L'autore ha fatto alcune analisi dei cennati minerali.

A. Cossa — *Sul feldespato corindonifero del Biellese;* p. 229-230.

L'autore ebbe questo feldespato dal Sella e proveniva dalla località detta Foggia nel territorio di Trivero. Esso è bianco, compatto a frattura lamellare; ha il p. sp. di 2,628 a + 17°. Non è scomposto dall'acido cloridrico; per la calcinazione perde soltanto 0,294 %.

L'analisi spettrale mostra che non contiene traccia di litio, cesio e rubidio. La sua composizione è la seguente:

Ossido di alluminio	93,725
Ossido ferrico	1,094
Anidride silicica con tracce molto sensibili di anidride titanica	3,141
Calce	tracce
Acqua	0,867
	98,827

S. Cannizzaro e G. Carnelutti — *Sopra alcuni derivati della Santonina;* p. 241-242.

La santonina $C_{15}H_{18}O_3$ bollita con HI e fosforo fissa due atomi d'idrogeno e dà un acido monobasico energico, che gli autori chiamano *acido santonoso.*

Esso si fonde a 178-179° e dà sali cristallizzati; il suo etere metilico si fonde a 82°, quello etilico a 117°. Il santonito etilico in soluzione eterea scaldato con sodio, e quindi con joduro di etile dà un etere, che per saponificazione fornisce l'*acido etilsantonoso* cristallizzabile in aghetti setacei, fusibili a 118°, e che ripristina l'acido santonoso per l'azione di HI.

L'acido santonoso scaldato in un bagno di piombo fuso sembra che si trasformi in un'anidride, che per l'azione della potassa genera un isomero dell'acido santonoso detto dagli autori *acido isosantonoso*: quest'ultimo si fonde a 155° ed il suo etere etilico a 117°. L'etere etilico dell'acido isosantonoso non è alterato dal sodio.

Tanto l'acido santonoso che l'isosantonoso scaldati con l'idrato baritico si trasformano in un fenol, fusibile verso 135° della composizione $C_{12}H_{12}O$, il cui derivato metilico si fonde a 68° e quelle acetilico a 78°.

S. Cannizzaro ed L. Valenti — *Sopra un nuovo isomero della santonina*, p. 242-243.

Scaldando l'acido santonico con 10 volte il proprio peso di acido solforico concentrato per circa 3 ore a b. m. e diluendo poscia con acqua, cristallizza dopo 24 ore il nuovo isomero della santonina, che allo stato di purezza si fonde a 137-138°.

Trattato con soda in soluzione acquosa si trasforma in metasantonato.

A. Cossa — *Osservazioni chimico-microscopiche sulla cenere dell'Etna caduta a Reggio di Calabria il 28 maggio 1879, e sulla lava raccolta a Giarre il 2 giugno;* p. 248-249.

Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino

t. XIV-Dispensa 1ª a 7ª (da novembre 1878 a giugno 1879)

C. Coppa — *Sulla decomposizione elettrolica dell' acido solforico diluito;* p. 224-228.

L'autore allo scopo di risolvere se nella elettrolisi dell'acido solforico diluito, si decomponga direttamente l'acqua resa conduttrice dalla presenza dell'acido, o se invece come si ammette generalmente è l'acido che si decompone, e considerando che in quest'ultimo caso deve aumentarsi la concentrazione dell' acido al polo positivo, ha fatto delle esperienze apposite che gli hanno mostrato che realmente durante l'elettrosi l'acido solforico si accumulato al polo positivo, e che mostrano quindi che nella elettrolisi dell'acqua acidulata è l'acido che si decompone.

Altre esperienze fatte con l'idrato potassico lo anno condotto ad un risultato simile.

G. Monselice — *Di una nuova buretta per le analisi volumetriche;* p. 555-561 (con una tavola)

G. Basso — *Fenomeni che accompagnano l'elettrosi dei composti metallici;* p. 843-858 (con una tavola).

Trattando questa memoria di quistioni puramente fisiche ci limitiamo a darne il solo titolo, perchè possono prenderne cognizione coloro che s'interessano più specialmente dell'argomento.

Atti del R. Istituto Veneto

t. V, serie 5ª — 1879

G. Bizio—*Intorno all'acqua minerale di Civillina. Raffronti analitici;* p. 521-525.

L' autore avendo ripetuto l' analisi di quest' acqua minerale già da lui fatta 1865, ha trovato come si scorge dal seguente prospetto che essa non ha punto modificata la sua natura

Materie fisse sciolte in parti mille in peso di acqua minerale di Civillina

	Analisi dell'anno 1865	Posta in commercio durante l'anno 1878	
		dalle vasche vecchie	dalle vasche nuove
	Grav. spec.	Grav. spec.	Grav. spec.
1. *In quantità determinata*	= 1,00513	= 1,00546	= 1,00579
Cloruro di sodio	0,00445	0,00480	0,00580
Solfato di sodio	0,02020	0,22514	0,28638
« « potassio	0,01215	0,12966	0,13789
« « ammonio	0,01376	0,01040	0,01951
« « calcio	0,88019	1,35871	1,38746
« « magnesio.	0,80058	0,98748	1,09592
« « alluminio.	0,77507	1,28414	1,50764
« ferroso.	2,50414	3,21518	3,39210
» manganoso	0,01018	0,02762	0,03401
« rameico.	0,00191	0,00178	0,00206
Arseniato ferrico . . . . . ,	0,00783	0,00856	0,00874
Acido solforico libero	0,22043	0,04484	0,03168
« silicico.	0,03160	0,02979	0,03851
	5,28249	7,32310	7.94770
2° *In quantità indeterminata* Litina, Barite, Stronziana, Cobalto, Nichelio, Zinco, Piombo, Stagno, Acido fosforico, Acido nitrico, Fluoro, Materia organica.			

G. Dal Sie — *Sulla polvere insetticida, data dai fiori del Chrysantheum cinerariaefolium;* p. 623-632.

V. Gazz. Chim. t. IX, p 445.

G. Bizio — *Analisi chimica dell'acqua minerale di Valgrande;* pagina, 945-968.

È limpida e scolorita; ha odore d'idrogeno solforato; la sua temperatura è di+5°,6, mentre la temperatura ambiente variava da+8 a+14°,5: il suo p: sp. a 10° è uguale a 1,001789.

Il risultato di un'analisi molto accurata e della quale l'autore descrive con dettaglio i metodi, è stato il seguente:

	In mille parti in peso di acqua
Cloro	0,001375
Acido solforico	1,161519
« carbonico	0,238596
« silicico	0,005923
Calce totale	0,741761
« disciolta nell'acqua bollita	0,668675
« precipitata con l'ebollizione	
« dell'acqua	0,073086
Magnesia	0,133405
Stroziana	0,003543
Ossido ferroso	0,000691
Potassa	0,027024
Soda	0,013611
Litina	0,001602
Ossido ammonico	0,000696
Idrogeno solfurato	0,005456

Rendiconto della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli.

Anno XVIII, 1879—fasc. 1° a 8°

Giovanni Freda — *Sulla presenza dell'acido antimonioso in un prodotto Vesuviano;* p. 12-15.

L'autore ha analizzato la incrostazione bianca di una scoria raccolta dal prof. Guiscardi sul Vesuvio nel 1854, ed ha trovato che in 100 parti essa contiene:

SbO_3	0,94
Fl	28,55
SiO_2	17,88
AsO_3	18,54
CaO	7,60
MgO	4,12
F_2O_3	1,66
NaO	11,38
KO	8,52
SO_3	1,16
HO	10,22
	110,57

L' eccesso nella somma dipende dal fatto che sono considerati allo stato di ossidi anche gli elementi che nella sostanza erano combinati col fluore, e togliendo infatti la quantità corrispondente di ossigeno che è = 12,02, la somma cennata si riduce a 98,55.

S. De Luca—*Nuove ricerche chimiche sopra una materia somigliante a filo carbonizzato rinvenuta negli scavi di Pompei;* p. 44-46.

La composizione di qnesta sostanza è data dal seguente specchietto:

Acqua	14,5
Carbonio	60,2
Idrogeno	2,5
Ossigeno (per differenza)	3,3
Azoto	2,8
Ceneri	16,7
	100,0

Eliminando le ceneri e l'acqua il rapporto centesimale degli altri elementi risulta:

Carbonio	87,50
Idrogeno	3,64
Azoto	4,07
Ossigeno	4,79
	100,00

mentre che il lino bene imbiancato e lavato contiene

Carbonio	44,45
Idrogeno	6,17
Ossigeno	49,38
	100,00

L'autore suppone quindi che il prodotto pompeiano risulti da un alterazione di fili di lino, per effetto della quale l'ossigeno e l'idrogeno si siano eliminati probabilmente sotto forma di acqua.

S. De Luca — *Ricerche chimiche sopra una materia stratiforme rinvenuta negli scavi di Pompei;* p. 68-70.

La materia in esame è di un colore giallo sporco ; è friabilissima ; non ha sapore ed è quasi insolubile nell'acqua, si scioglie a caldo negli acidi cloridrico ed azotico.

Contiene circa il 19 % di acqua, oltre al 4 % di materie volatili per la calcinazione. — Contiene solfati, calce, silice, magnesia, allumina e tracce di ferro. — Dall' esame microscopico può dedursi che la sostanza in esame poteva rappresentare in origine un mucchio di tela trasformato pel lungo tempo esclusivamente in materie minerali, o parte di una grossa conchiglia in via di decomposizione, ovvero qualche pezzo di legno o di corteccia di figura quasi sferica

S. De Luca — *Ricerche sulle uova di gallina tenute nel latte di calce;* p. 93-96.

L'autore aveva precedentemente mostrato che la densità delle uova fresche è maggiore di quella dell' acqua, che le uova abbandonate all' aria perdono di peso e diventano più leggiere dell' acqua dopo 20 giorni almeno. Ha fatto ora una serie di esperienze sulle variazione che le uova subiscono quando sono immerse per lungo tempo nell' acqua di calce, dalle quali esperienze risulta che non solo non perdono di peso ma che anzi subiscono un leggiero aumento, e si alterano meno prontamente di quando sono esposte all'aria. L'autore ha inoltre esaminato i torli e l'albumina delle uova così conservate.

R. Januario—*Sulla sintesi dell'idrogeno solfurato e dell'idrogeno seleniato. Lettera al prof. De Luca;* p. 145-146.

L'autore ha trovate che l'idrogeno comincia a combinarsi allo zolfo a 120°, e che la formazione dell'idrogeno solforato diventa molto sensinile a 200°.

Il selenio non si combina punto con l'idrogeno sino a 350°, alla temperatura dell'ebollizione produconsi però quantità molto apprezzabili d'idrogeno seleniato.

S. De Luca—*Sulla presenza dei composti di litio nelle acque del mare;* p. 164-165.

L'autore operando su dieci litri di acqua di mare, presa in diversi punti fra Pozzuoli e Castellammare, ha potuto constatare in essa il litio, ed in maggior copia nei punti dove l'acqua del mare si trova più soggetta all'azione delle terre vulcaniche.

SOMMARIO DI GIORNALI

J. Liebig's Annalen der Chemie

B. 195-1879.

H. Huebner — *Sugli acidi nitrosalicilici e la isomeria dei derivati della benzina;* p. 1.

C. Petri — *Ulteriori studj sugli acidi fumarico e maleico;* p. 56.

Il solo fatto che non poteva spiegarsi con le formole date da Fittig per gli acidi fumarico e maleico, era l'esistenza di due acidi monobromomaleici isomeri. L'autore dimostra che tali acidi sono uno bromomaleico, l'altra bromofumarico.

H. Kopp—*Sugli acidi organici che si ottengono per la saponificazione dell'essenza di camomilla romana*; p. 81. Vedi Gazz. Chim. t. VII, pag. 51.

J. Köbig — *Sui costituenti della essenza di camomilla romana ;* pag. 92.

L'essenza fu divisa per distillazioni frazionate in 5 frazioni.

La 1.ª bollente da 147-148° è un *etere dell'acido isobutirico,* probabilmente quello etilico mischiato a tracce d'idrocarburo.

La 2.ª bollente a 177-177°,5 è *angelicato isobutilico.*

La 3.ª bollente a 200-201° fu riconosciuta per *angelicato amilico* con piccole quantità di tigliato dello stesso alcool.

La 4.ª bollente a 204-205° è un miscuglio simile al precedente nel quale predomina però il *tigliato amilico.*

La 5.ª infine che bolle sopra 220° decomponendosi saponificata per lo scaldamento con potassa in tubi chiusi, fornisce due acidi volatili che sono *l'angelico* ed il *tiglinico,* un *alcool eptilico* ed un isomero della canfora, liquido oleoso spesso bollente a 213°,5-214°,5 che l'autore chiama *antemol,* che è stato riconosciuto per un derivato ossidrilico di un terpene; scaldato con l'anidride acetica fornisce un derivato acetilico e per l'ossidazione acido paratoluico e tereftalico.

Al. Pegenstecher — *Studj sugli acidi angelico e tiglinico;* p. 108.

L'autore separa i due acidi per mezzo dei sali calcici, essendo il tigliato pochissimo solubile nell'acqua fredda, l'angelicato molto.

L'*acido tiglinico* si scioglie nella soluzione concentratissima di HBr, e dopo alcune ore comincia a separarsi *l' acido bromoidrotiglinico* $C_5H_9BrO_2$ in cristalli monosimmetrici fusibili a 66°-66°,5; l'*acido angelico* fornisce lo stesso prodotto. Questo acido bromurato trattato con carbonato sodico vi si scioglie e poi si decompone nel senso della equazione:

$$C_4H_8Br.COONa = C_4H_8 + CO_2 + NaBr$$

svolgendo *pseudobutilene*, che dà un bromuro bollente a 156-158°. Scaldato con acqua perde invece HBr e rigenera acido tiglinico, insieme a piccole quantità del pseudobutilene. Per l'azione dell'idrogeno nascente dà *acido idrotiglinico* $C_5H_{10}O_6$, liquido bollente a 177°, del p. sp. di 0,941 a 21°, e probabilmente identico all' acido etilmetilacetico recentemente ottennto da Saur.

Infine per l'azione del bromo l'acido tiglinico fornisce per addizione l'*acido dibromoidrotiglinico* fusibile a 86-86°,5. Lo stesso prodotto si forma pure con l'acido angelico. Quest'acido bromurato per l'azione dell'acqua o del carbonato sodico fornisce un *monobromobutilene* C_4H_7Br, bollente a 86-88° e per l'azione dell' idrogeno nascente si trasforma in acido idrotiglinico; non è quindi esatta l' osservazione di Jaffè che il prodotto di addizione dell' acido angelico per l'azione dell' H nascente lo rigenerava.

R. Fittig — *Osservazioni sulla costituzione degli acidi angelico e tiglinico;* p. 128.

R. Fittig e F. Binder — *Sui prodotti di addizione dell'acido cinnamico;* p. 131.

Vedi il breve cenno di questo lavoro a p. 50 del vol. VII di questa Gazzetta.

E. Posen — *Notizia sull'acido amidoidrocinnamico;* p. 143.

Si forma per l'azione dell'ammoniaca sull'acido bromoidrocinnamico e si fonde a 120-121°; non ha pronunziate nè le proprietà basiche, nè quelle acide.

R. Fittig e C. Warster — *Sugli acidi atropico ed isoatropico;* pag. 145.

L' acido atropico, isomero del cinnamico, derivato dall' atropina è stato principalmente studiato da Kraut e da Lossen.

Gli autori hanno cominciato dal preparare l'acido tropico, del quale hanno trovato il p. di fus. a 117-118°, come Lossen. Per la preparazione dell'acido atropico conveniente però scaldare direttemonte 50 gr. di atropina con 100 di barite ed un litro di acqua; si ottengono così da 20 a 22 gr. di acido atropico. Si purifica per cristallizzazione da un miscuglio di parti eguali di acqua ed alcool. Si fonde a 106-107° e distilla a 202-204° alla pressione di 75 m.m, alla pressione ordinaria si decompone parzialmente. Si trasforma l'acido atropico in isoatropico già per reiterate fusioni, o meglio scaldandolo con acqua; l'acido isootropico è pochissimo solubile nell' acqua anche bollente, facilmente nell' alcool, e si fonde a 240-240°,5.

L' acido atropico si combina ad HBr e fornisce l' *acido bromoidroatropico* fusibile a 93-94°, il quale per l' azione del carbonato sodico e dell'acqua bollente dà luogo all' *acido atrolattico* $C_9H_{10}O_3$, isomero dell'acido tropico, e del quale gli autori esaminano parecchi sali. Similmente l'acido bromoidroatropico per l'azione dell'ammoniaca dà un *amidoacido* fus. a 169°,5.

L'acido atropico si combina pure a Br e forma l' *acido dibromoidroatropico* $C_9H_8Br_2O_2$, fus. a 115-116°, il quale bollito con acqua fornisce un miscuglio di *acetofenone* $C_6H_5.CO.CH_3$ e di *acido monobromoatropico*, quest'ultimo si combina a Br_2 e dà l'*acido tribromoidroatropico*.

L'acido atropico ed il dibromoidroatropico per l'azione dell'idrogeno nascente danno l' *acido idroatropico* $C_9H_{10}O_2$, liquido che a-20° non si solidifica e che bolle a 264-265°.

Da tutti questi fatti gli autori deducono per l' acido atropico la formola $C_6H_5C\begin{cases}COOH\\CH_2\end{cases}$.

R. Fittig — *Considerazioni teoretiche sulla formazione degli idrocarburi non saturi e sui prodotti di addizione degli acidi non saturi;* pag. 169.

W. Städel — *Sui prodotti di sostituzione alogeni dell' etane ;* pagina 180.

L'autore riunisce in questa memoria le esperienze su questo argomento insieme a Denzel e delle quali abbiamo fatto cenno a p. 164 del vol. IX di questa *Gazzetta.*

J. Denzel — *Prodotti di sostituzione clorobromurati e bromurati dell'etilene;* p. 105. V. Gazz. Chim. t. IX, p. 164.

J. Denzel — *Nomenclatura e punti di ebollizioone dei prodottti di sostituzione clorobromurati e bromurati dell'etilene e dell' etane;* p. 210.

W. Städel ed E Hahn — *Apparato semplice per regolare la variazione della pressione nelle distillazioni nel vuoto, nella determinazione dei punti di ebollizione ecc.;* p. 218.

G. F. Becker — *Sulla riduzione delle pesate nel vuoto nell'analisi chimica;* p. 222.

Em. Schöne — *Ricerche esperimentali sul perossido d'idrogeno ;* pag. 228.

L. Jawein — *Sugli essileni che si formano dagli alcool essilici terziarj e sulla polimerizzazione;* p. 223.

L'autore ha preparato gli ossileni corrispondenti ai tre alcooli essilici terziari cioè al dimetilpropilcarbinol, al dimetilisopropilcarbinol e al dietildimetilcarbinol; ha perciò fatto agire la potassa alcoolica sugli ioduri corrispondenti ai tre alcooli.

Il *dimetiletiletilene* $\begin{matrix}CH.C_2H_5\\ \|\\ C(CH_3)_2\end{matrix}$ bolle a 120-124° e dà un bromuro bollente a 192° scomponendosi; il p. sp. a 0° è 0,702. All'ossidazione fornisce acidi acetico e propionico.

L'essilene dal dietilmetilcarbinol bolle a 69,5-71° ed ha il p. sp. a 0° di 0,7012 e può rappresentarsi colla formola $\begin{matrix}CH.CH_3\\ \|\\ C(CH_3)(C_2H_5)\end{matrix}$

O. Jacobsen — *Sui prodotti della fusione del mesitilensolfato potassico con l'idrato potassico;* p. 265. V. Gazz. Chim t. IX, p. 180.

H. Schiff — *Sull'analisi dei composti organici contenenti gli alogeni o l'azoto;* p. 293.

E. v. Sommaruga — *Sulla grandezza molecolare dell'indaco;* p. 302.

L'autore determina la densità di vapore dell' azzurro d'indaco e ne stabilisce la formola $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Descrive pure dettagliatamente il metodo per ottenere puro questo composto.

Egli è dell' opinione che tale roccia sia un miscuglio di *saponite* e di allumina idrata.

Da gr. 3150 di tale roccia l' autore ha inoltre ricavato gr. 0,262 di acido borico, sembra però che questo non sia egualmente sparso.

In vicinanza del filone trovasi una bella roccia serpentina di color verde cupo, della composizione:

Anidride silicica	38,00
Allumina	12,00
Protossido di ferro	4,56
Calce	0,86
Magnesia	31,81
Manganese	tracce
Acqua ed altre materie volatili	12,77
	100,00

Se da questa roccia si toglie l'allumina idrata rimane la composizione della vera serpentica. Essa contiene pure del boro (gr. 1,010 di fluoboborico potassico da gr. 12900), del nichel (gr. 0,009 sopra gr. 300) e del cromo (gr. 0,016 sopra gr. 300).

Nella miniera di Montecatini trovasi una bellissima *eufotide*, conosciuta generalmente col nome di *granitone*, dal quale può facilmente separarsi il diallaggio e la materia bianca; il primo ha la composizione:

Anidride silicica	50,402
Protossido di ferro	4,880
Allumina	5,314
Calce	20,922
Magnesia	12,594
Soda	1,026
Acido vanadico	1,832
Acido fosforico	0,003
Acido borico Ossido di manganese	tracce
Perdita al calore	1,974
	99,947

La materia bianca ha la durezza 6, il p. sp. di 2,6675 e la composizione:

Anidride silicica	58,096
Allumina	15,052
Calce	8,031
Soda	4,251
Potassa	1,044
Magnesia	1,000
Acido fosforico	0,150
Perdita al calore	2,376
	100,00

e sembra perciò che sia *andesite*.

Accanto al filone ed appiccata alla roccia serpentina l'autore ha rinvenuto una lamina di asbesto a lunghe fibre, che dette indizio di boro e del quale ha fatto pure l'analisi.

L'autore ha pure esaminato il così detto *gabro rosso*, che è la roccia che più spicca nella miniera di Montecatini, e fra gli altri ha ottenuto i risultati seguenti:

Anidrido silicica	55,902	49,527	49,406
Allumina	15,157	16,129	16,423
Ossido ferrico	14,146	14,600	15,007
Ossido manganico	1,620	1,330	1,911
Calce	2,813	4,326	2,875
Magnesia	5,760	7,102	5,895
Acido fosforico, potassa e soda	tracce	—	—
Perdita al calore	4,590	6,866	8,135
	99,988	99,880	99,652

L'autore infine ha analizzato alcuni calcari della miniera e che sono il calcare bianco cristallino, l'albarese ed il calcario marnoso.

F. Selmi — *Di un processo delicato e sicuro per la ricerca tossicologica dell' arsenico; e di alcune osservazioni sul detto metalloide*, p. 163-182.

Il processo dell'autore per la ricerca dell'arsenico consta di due parti distinte; in una delle quali si opera a ricavare l' arsenico dalle materie che lo contengono, mentre nell'altra s'intende per mezzo dell'apparecchio di Marsh, ben disposto, a ricuperarlo per intero in forma di anello. Per ricavare l'arsenico l'autore ricorre al metodo di Schneider modificato in modo da non avere delle perdite. La sostanza da esaminare è trattata con acido solforico concentrato e caldo, e si fa nello stesso tempo attraversare da una corrente di acido cloridrico, il quale trasporta con sè, separandolo dalle sostanze organiche colle quali era mescolato, tutto l'arsenico allo stato di cloruro. Dopo le necessarie operazioni il liquido arsenicale è introdotto nell'apparecchio di Marsh.

L'autore dà molti utili e minuti dettagli sul modo di applicare il suo metodo e sulla costruzione ed il maneggio dell'apparecchio di Marsh e mostra come operando con le necessarie cure possa ottenersi l'anello metallico partendo da gr. 100 di sostanze animali, contenenti $^1/_{460}$ di milligrammo di anidride arseniosa.

L'autore mostra inoltre come nelle condizioni indicate nessuna sostanza, oltre l' arsenico, possa dare l' anello metallico. Descrive inoltre con molta precisione il metodo per riconoscere con certezza gli anelli di arsenico, ed infine mostra come il metodo di Gauthier per la ricerca dell' arsenico non sia adattabile nel caso di materie troppo putrefatte o mummificate.

Questo breve sunto non da che il concetto generale del lavoro del prof. Selmi; per coloro che si occupano di ricerche tossicologiche è però necessario di prendere cognizione dell'intero lavoro e dei numerosi importanti particolari ai quali scende l'autore.

E. Paternò ed A. Oglialoro — *Nuovi studj sulla picrotossina*, p. 199-204. V. Gazz. chim. t. IX, p. 57.

F. Selmi — *Delle difficoltà di ottenere perfettamente privo di arsenico l'acido solforico, del modo con che riuscirvi e di altre cose che riguardano l'arsenico;* p. 249-256.

Ecco le conclusione di questa importante memoria:

1. L' acido solforico quale il commercio fornisce con la qualifica di purissimo e quale anche si purifica nel proprio laboratorio con l' acido solfidrico o i solfuri o cogli ossidanti, non può ritenersi scevro totalmente di arsenico quand'anche non ne dia contrassegno con l' apparecchio di Marsh provandolo nel modo consueto.

2. Per essere perfettamente sicuri che fu disarsenificato in modo assoluto, fa d'uopo sperimentarne almeno 1 chilogramma,

3. Per conseguire tale assaggio giova la distillazione del medesimo col cloruro di piombo, dopo di averlo diluito, per un chilogramma con gr. 300 di acqua, cercando se i primi prodotti della distillazione riagiscono con l'acido solfidrico.

4. Il cloruro di piombo può servire utilmente per l'ultima purificazioni dell' acido solforico, dopo che fu desarsenificato in gran parte col mezzo dell'acido solfidrico.

5. L' acido arsenico quando è contenuto nell' acido solforico non è tanto fisso quanto si crede, dacchè $1/_{12}$ di esso possa nella distillazione insieme all'acido in cui è sciolto.

6. Facendo reagire insieme il vapore di fosforo, l'aria ed il gas solfidrico con acqua sottoposta, si ottiene un reattivo che precipita l' acido arsenioso in istato di solfuro, quand'anco vi sia acido solforoso in abbondanza nella soluzione arsenicale, senza che decomponga palesemente l'acido solforoso.

7. L'alcoole metilico, l'alcool amilico, l'etere ed il cloroformio sciolgono discretamente l' anidride arseniosa porcellanica, l' essenza di trementina, la benzina e gli eteri leggieri del petrolio ne sciolgono tracce appena, l'essenza di trementina però scioglie l'anidride vetrosa.

8. L'etere dibattuto con acqua contenente anidride arseniosa in soluzione ne porta via una quantità corrispondente ad 1 milligramma per 15 c.c: se la soluzione acquosa dell'anidride fu inacidita con l' acido cloridrico ne porta via assai meno; se fu inacidita coll'acido solforico o coll'acido tartarico cessa di portarne via.

B. Panebianco—*Sulla forma cristallina di alcune sostanze della serie aromatica;* p 292-300.

V. Gazzetta Chimica t. IX, p. 354.

E. Bechi — *Nuove ricerche del boro e del vanadio;* p. 403-406.

L'autore con un metodo sensibilissimo di ricerca ha trovato il boro nell'albarese di Rignano, dell'Antella, del Monte alle Croci presso Firenze nel così detto calcare colombino, in molti travertini ed anche nell'arenaria di Fiesole; però in quantità assai piccola dacchè egli stima che deve giungere a mala pena ad $1/_{500000}$. Lo ha pure rinvenuto nella marna calcare e nell' albarese delle miniere di Montecatini, nel marmo bianco di Carrara, nella roccia basaltica che si usa per lastricare le strade di Roma ed in altri materiali numerosi, come le acque dei pozzi di Firenze, le ceneri delle piante ecc.

Egli ha inoltre trovato il vanadio nei calcari asgillosi, negli schieti galestrini, nelle arenarie, nelle ceneri delle piante.

Atti della R. Accademia dei Lincei.

TRANSUNTI. VOL. III.

(Da dicembre 1878 a giugno 1879)

Faremo cenno soltanto delle note che non sono state inserite nel vol. III degli Atti, del quale abbiamo precedentemente dato un estratto. o che non sono state altrimente pubblicate per intero o in estratto nella Gazzetta Chimica.

Q. Sella — *Sul tungstato di didimio;* p. 26.

L'autore ebbe alcuni cristalli di tungstato di didimio dal prof. Cossa. Essi si presentano sotto forma di piccoli ed imperfetti ottaedri, di colore giallo cereo, traente al rosso. Dalle misure goniometriche, che si poterono prendere sopra uno di essi, l'autore conchiude che probabilmente essi sono dimetrici con angolo approssimativo $111,11\bar{1} = 49°,40'$. I tungstati di calcio e di piombo sono pure dimetrici con angoli per la scheelite di $49°,27'$ e per la stolzite di $48°35'$. Vale a dire che i tre tungstati sarebbero isomorfi.

E Bechi — *Sulla Prenite e sulla Laumonite della miniera di Montecatini;* p. 114-117.

L'autore ha fatto alcune analisi dei cennati minerali.

A. Cossa — *Sul feldespato corindonifero del Biellese;* p. 229-230.

L'autore ebbe questo feldespato dal Sella e proveniva dalla località detta Foggia nel territorio di Trivero. Esso è bianco, compatto a frattura lamellare; ha il p. sp. di 2,628 a + 17°. Non è scomposto dall'acido cloridrico; per la calcinazione perde soltanto 0,294 %.

L'analisi spettrale mostra che non contiene traccia di litio, cesio e rubidio. La sua composizione è la seguente:

Ossido di alluminio	93,725
Ossido ferrico	1,094
Anidride silicica con tracce molto sensibili di anidride titanica	3,141
Calce	tracce
Acqua	0,867
	98,827

S. Cannizzaro e G. Carnelutti — *Sopra alcuni derivati della Santonina;* p. 241-242.

La santonina $C_{15}H_{18}O_3$ bollita con HI e fosforo fissa due atomi d'idrogeno e dà un acido monobasico energico, che gli autori chiamano *acido santonoso.*

Esso si fonde a 178-179° e dà sali cristallizzati; il suo etere metilico si fonde a 82°, quello etilico a 117°. Il santonito etilico in soluzione eterea scaldato con sodio, e quindi con joduro di etile dà un etere, che per saponificazione fornisce l' *acido etilsantonoso* cristallizzabile in aghetti setacei, fusibili a 118°, e che ripristina l' acido santonoso per l' azione di HI.

L'acido santonoso scaldato in un bagno di piombo fuso sembra che si trasformi in un' anidride, che per l'azione della potassa genera un isomero dell'acido santonoso detto dagli autori *acido isosantonoso*: quest'ultimo si fonde a 155° ed il suo etere etilico a 117°. L'etere etilico dell'acido isosantonoso non è alterato dal sodio.

Tanto l'acido santonoso che l'isosantonoso scaldati con l'idrato baritico si trasformano in un fenol, fusibile verso 135° della composizione $C_{12}H_{12}O$, il cui derivato metilico si fonde a 68° e quelle acetilico a 78°.

S. Cannizzaro ed L. Valenti — *Sopra un nuovo isomero della santonina*, p. 242-243.

Scaldando l'acido santonico con 10 volte il proprio peso di acido solforico concentrato per circa 3 ore a b. m. e diluendo poscia con acqua, cristallizza dopo 24 ore il nuovo isomero della santonina, che allo stato di purezza si fonde a 137-138°.

Trattato con soda in soluzione acquosa si trasforma in metasantonato.

A. Cossa — *Osservazioni chimico-microscopiche sulla cenere dell'Etna caduta a Reggio di Calabria il 28 maggio 1879, e sulla lava raccolta a Giarre il 2 giugno;* p. 248-249.

Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino

t. XIV-Dispensa 1ª a 7ª (da novembre 1878 a giugno 1879)

C. Coppa — *Sulla decomposizione elettrolica dell' acido solforico diluito;* p. 224-228.

L'autore allo scopo di risolvere se nella elettrolisi dell'acido solforico diluito, si decomponga direttamente l' acqua resa conduttrice dalla presenza dell'acido, o se invece come si ammette generalmente è l'acido che si decompone, e considerando che in quest'ultimo caso deve aumentarsi la concentrazione dell' acido al polo positivo, ha fatto delle esperienze apposite che gli hanno mostrato che realmente durante l'elettrosi l'acido solforico si accumulato al polo positivo, e che mostrano quindi che nella elettrolisi dell'acqua acidulata è l'acido che si decompone.

Altre esperienze fatte con l'idrato potassico lo anno condotto ad un risultato simile.

G. Mousselice — *Di una nuova buretta per le analisi volumetriche;* p. 555-561 (con una tavola)

G. Basso — *Fenomeni che accompagnano l'elettrosi dei composti metallici;* p. 843-858 (con una tavola).

Trattando questa memoria di quistioni puramente fisiche ci limitiamo a darne il solo titolo, perchè possono prenderne cognizione coloro che s'interessano più specialmente dell'argomento.

Atti del R. Istituto Veneto

t. V, serie 5ª — 1879

G. Bizio—*Intorno all'acqua minerale di Civillina. Raffronti analitici;* p. 521-525.

L' autore avendo ripetuto l' analisi di quest' acqua minerale già da lui fatta 1865, ha trovato come si scorge dal seguente prospetto che essa non ha punto modificata la sua natura

Materie fisse sciolte in parti mille in peso di acqua minerale di Civillina

	Analisi dell'anno 1865	Posta in commercio durante l'anno 1878	
		dalle vasche vecchie	dalle vasche nuove
	Grav. spec.	Grav. spec.	Grav. spec.
1. *In quantità determinata*	= 1,00513	= 1,00546	= 1,00579
Cloruro di sodio	0,00445	0,00480	0,00580
Solfato di sodio	0,02020	0,22514	0,28638
« « potassio	0,01215	0,12966	0,13789
« « ammonio	0,01376	0,01040	0,01951
« « calcio	0,88019	1,35871	1,38746
« « magnesio.	0,80058	0,98748	1,09592
« « alluminio.	0,77507	1,28414	1,50764
« ferroso.	2,50414	3,21518	3,39210
» manganoso	0,01018	0,02762	0,03401
« rameico.	0,00191	0,00178	0,00206
Arseniato ferrico . . . . . ,	0,00783	0,00856	0,00874
Acido solforico libero	0,22043	0,04484	0,03168
« silicico.	0,03160	0,02979	0,03851
	5,28249	7,32310	7.94770
2° *In quantità indeterminata* Litina, Barite, Stronziana, Cobalto, Nichelio, Zinco, Piombo, Stagno, Acido fosforico, Acido nitrico, Fluoro, Materia organica.			

G. Dal Sie — *Sulla polvere insetticida, data dai fiori del Chrysantheum cinerariaefolium;* p. 623-632.

V. Gazz. Chim. t. IX, p 445.

G. Bizio — *Analisi chimica dell'acqua minerale di Valgrande;* pagina, 945-968.

È limpida e scolorita; ha odore d'idrogeno solforato; la sua temperatura è di+5°,6, mentre la temperatura ambiente variava da+8 a+14°,5: il suo p: sp. a 10° è uguale a 1,001789.

Il risultato di un'analisi molto accurata e della quale l'autore descrive con dettaglio i metodi, è stato il seguente:

	In mille parti in peso di acqua
Cloro	0,001375
Acido solforico	1,161519
« carbonico	0,238596
« silicico	0,005923
Calce totale	0,741761
« disciolta nell'acqua bollita	0,668675
« precipitata con l'ebollizione	
« dell'acqua	0,073086
Magnesia	0,133405
Stroziana	0,003543
Ossido ferroso	0,000691
Potassa	0,027024
Soda	0,013611
Litina	0,001602
Ossido ammonico	0,000696
Idrogeno solfurato	0,005456

Rendiconto della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli.

Anno XVIII, 1879—fasc. 1° a 8°

Giovanni Freda — *Sulla presenza dell'acido antimonioso in un prodotto Vesuviano;* p. 12-15.

L'autore ha analizzato la incrostazione bianca di una scoria raccolta dal prof. Guiscardi sul Vesuvio nel 1854, ed ha trovato che in 100 parti essa contiene:

SbO_3	0,94
Fl	28,55
SiO_2	17,88
AsO_3	18,54
CaO	7,60
MgO	4,12
F_2O_3	1,66
NaO	11,38
KO	8,52
SO_3	1,16
HO	10,22
	110,57

L' eccesso nella somma dipende dal fatto che sono considerati allo stato di ossidi anche gli elementi che nella sostanza erano combinati col fluore, e togliendo infatti la quantità corrispondente di ossigeno che è = 12,02, la somma cennata si riduce a 98,55.

S. De Luca—*Nuove ricerche chimiche sopra una materia somigliante a filo carbonizzato rinvenuta negli scavi di Pompei;* p. 44-46.

La composizione di qnesta sostanza è data dal seguente specchietto:

Acqua	14,5
Carbonio	60,2
Idrogeno	2,5
Ossigeno (per differenza)	3,3
Azoto	2,8
Ceneri	16,7
	100,0

Eliminando le ceneri e l'acqua il rapporto centesimale degli altri elementi risulta:

Carbonio	87,50
Idrogeno	3,64
Azoto	4,07
Ossigeno	4,79
	100,00

mentre che il lino bene imbiancato e lavato contiene

Carbonio	44,45
Idrogeno	6,17
Ossigeno	49,38
	100,00

L'autore suppone quindi che il prodotto pompeiano risulti da un alterazione di fili di lino, per effetto della quale l'ossigeno e l'idrogeno si siano eliminati probabilmente sotto forma di acqua.

S. De Luca — *Ricerche chimiche sopra una materia stratiforme rinvenuta negli scavi di Pompei;* p. 68-70.

La materia in esame è di un colore giallo sporco; è friabilissima; non ha sapore ed è quasi insolubile nell'acqua, si scioglie a caldo negli acidi cloridrico ed azotico.

Contiene circa il 19 % di acqua, oltre al 4 % di materie volatili per la calcinazione. — Contiene solfati, calce, silice, magnesia, allumina e tracce di ferro. — Dall' esame microscopico può dedursi che la sostanza in esame poteva rappresentare in origine un mucchio di tela trasformato pel lungo tempo esclusivamente in materie minerali, o parte di una grossa conchiglia in via di decomposizione, ovvero qualche pezzo di legno o di corteccia di figura quasi sferica

S. De Luca — *Ricerche sulle uova di gallina tenute nel latte di calce*; p. 93-96.

L'autore aveva precedentemente mostrato che la densità delle uova fresche è maggiore di quella dell' acqua, che le uova abbandonate all' aria perdono di peso e diventano più leggiere dell' acqua dopo 20 giorni almeno. Ha fatto ora una serie di esperienze sulle variazione che le uova subiscono quando sono immerse per lungo tempo nell' acqua di calce, dalle quali esperienze risulta che non solo non perdono di peso ma che anzi subiscono un leggiero aumento, e si alterano meno prontamente di quando sono esposte all'aria. L'autore ha inoltre esaminato i torli e l'albumina delle uova così conservate.

B. Iannario—*Sulla sintesi dell'idrogeno solfurato e dell'idrogeno seleniato. Lettera al prof. De Luca;* p. 145-146.

L'autore ha trovate che l'idrogeno comincia a combinarsi allo zolfo a 120°, e che la formazione dell'idrogeno solforato diventa molto sensinile a 200°.

Il selenio non si combina punto con l'idrogeno sino a 350°, alla temperatura dell'ebollizione produconsi però quantità molto apprezzabili d'idrogeno seleniato.

S. De Luca—*Sulla presenza dei composti di litio nelle acque del mare;* p. 164-165.

L'autore operando su dieci litri di acqua di mare, presa in diversi punti fra Pozzuoli e Castellammare, ha potuto constatare in essa il litio, ed in maggior copia nei punti dove l'acqua del mare si trova più soggetta all'azione delle terre vulcaniche.

SOMMARIO DI GIORNALI

J. Liebig's Annalen der Chemie

B. 195-1879.

H. Huebner — *Sugli acidi nitrosalicilici e la isomeria dei derivati della benzina;* p. 1.

C. Petri — *Ulteriori studj sugli acidi fumarico e maleico;* p. 56.

Il solo fatto che non poteva spiegarsi con le formole date da Fittig per gli acidi fumarico e maleico, era l'esistenza di due acidi monobromomaleici isomeri. L'autore dimostra che tali acidi sono uno bromomaleico, l'altra bromofumarico.

H. Kopp—*Sugli acidi organici che si ottengono per la saponificazione dell'essenza di camomilla romana*; p. 81. Vedi Gazz. Chim. t. VII, pag. 51.

J. Köbig — *Sui costituenti della essenza di camomilla romana ;* pag. 92.

L'essenza fu divisa per distillazioni frazionate in 5 frazioni.

La 1.ª bollente da 147-148° è un *etere dell'acido isobutirico,* probabilmente quello etilico mischiato a tracce d'idrocarburo.

La 2.ª bollente a 177-177°,5 è *angelicato isobutilico.*

La 3.ª bollente a 200-201° fu riconosciuta per *angelicato amilico* con piccole quantità di tigliato dello stesso alcool.

La 4.ª bollente a 204-205° è un miscuglio simile al precedente nel quale predomina però il *tigliato amilico.*

La 5.ª infine che bolle sopra 220° decomponendosi saponificata per lo scaldamento con potassa in tubi chiusi, fornisce due acidi volatili che sono *l'angelico* ed il *tiglinico,* un *alcool eptilico* ed un isomero della canfora, liquido oleoso spesso bollente a 213°,5-214°,5 che l'autore chiama *antemol,* che è stato riconosciuto per un derivato ossidrilico di un terpene; scaldato con l'anidride acetica fornisce un derivato acetilico e per l'ossidazione acido paratoluico e tereftalico.

Al. Pegenstecher — *Studj sugli acidi angelico e tiglinico;* p. 108.

L'autore separa i due acidi per mezzo dei sali calcici, essendo il tigliato pochissimo solubile nell'acqua fredda, l'angelicato molto.

L'*acido tiglinico* si scioglie nella soluzione concentratissima di HBr, e dopo alcune ore comincia a separarsi *l' acido bromoidrotiglinico* $C_5H_9BrO_2$ in cristalli monosimmetrici fusibili a 66°-66°,5; l'*acido angelico* fornisce lo stesso prodotto. Questo acido bromurato trattato con carbonato sodico vi si scioglie e poi si decompone nel senso della equazione:

$$C_4H_8Br.COONa = C_4H_8 + CO_2 + NaBr$$

svolgendo *pseudobutilene*, che dà un bromuro bollente a 156-158°. Scaldato con acqua perde invece HBr e rigenera acido tiglinico, insieme a piccole quantità del pseudobutilene. Per l'azione dell'idrogeno nascente dà *acido idrotiglinico* $C_5H_{10}O_6$, liquido bollente a 177°, del p. sp. di 0,941 a 21°, e probabilmente identico all' acido etilmetilacetico recentemente ottennto da Saur.

Infine per l'azione del bromo l'acido tiglinico fornisce per addizione l'*acido dibromoidrotiglinico* fusibile a 86-86°,5. Lo stesso prodotto si forma pure con l'acido angelico. Quest'acido bromurato per l'azione dell'acqua o del carbonato sodico fornisce un *monobromobutilene* C_4H_7Br, bollente a 86-88° e per l'azione dell' idrogeno nascente si trasforma in acido idrotiglinico; non è quindi esatta l' osservazione di Jaffè che il prodotto di addizione dell' acido angelico per l'azione dell' H nascente lo rigenerava.

R. Fittig — *Osservazioni sulla costituzione degli acidi angelico e tiglinico;* p. 128.

R. Fittig e F. Binder — *Sui prodotti di addizione dell'acido cinnamico;* p. 131.

Vedi il breve cenno di questo lavoro a p. 50 del vol. VII di questa Gazzetta.

E. Posen — *Notizia sull'acido amidoidrocinnamico;* p. 143.

Si forma per l'azione dell'ammoniaca sull'acido bromoidrocinnamico e si fonde a 120-121°; non ha pronunziate nè le proprietà basiche, nè quelle acide.

R. Fittig e C. Warster — *Sugli acidi atropico ed isoatropico;* pag. 145.

L' acido atropico, isomero del cinnamico, derivato dall' atropina è stato principalmente studiato da Kraut e da Lossen.

Gli autori hanno cominciato dal preparare l'acido tropico, del quale hanno trovato il p. di fus. a 117-118°, come Lossen. Per la preparazione dell'acido atropico conveniente però scaldare direttemonte 50 gr. di atropina con 100 di barite ed un litro di acqua; si ottengono così da 20 a 22 gr. di acido atropico. Si purifica per cristallizzazione da un miscuglio di parti eguali di acqua ed alcool. Si fonde a 106-107° e distilla a 202-204° alla pressione di 75 m.m, alla pressione ordinaria si decompone parzialmente. Si trasforma l'acido atropico in isoatropico già per reiterate fusioni, o meglio scaldandolo con acqua; l'acido isootropico è pochissimo solubile nell' acqua anche bollente, facilmente nell' alcool, e si fonde a 240-240°,5.

L' acido atropico si combina ad HBr e fornisce l' *acido bromoidroatropico* fusibile a 93-94°, il quale per l' azione del carbonato sodico e dell'acqua bollente dà luogo all' *acido atrolattico* $C_9H_{10}O_3$, isomero dell'acido tropico, e del quale gli autori esaminano parecchi sali. Similmente l'acido bromoidroatropico per l'azione dell'ammoniaca dà un *amidoacido* fus. a 169°,5.

L'acido atropico si combina pure a Br e forma l' *acido dibromoidroatropico* $C_9H_8Br_2O_2$, fus. a 115-116°, il quale bollito con acqua fornisce un miscuglio di *acetofenone* $C_6H_5.CO.CH_3$ e di *acido monobromoatropico*, quest'ultimo si combina a Br_2 e dà l'*acido tribromoidroatropico*.

L'acido atropico ed il dibromoidroatropico per l'azione dell'idrogeno nascente danno l' *acido idroatropico* $C_9H_{10}O_2$, liquido che a-20° non si solidifica e che bolle a 264-265°.

Da tutti questi fatti gli autori deducono per l' acido atropico la formola $C_6H_5C\begin{cases}COOH\\CH_2\end{cases}$.

R. Fittig — *Considerazioni teoretiche sulla formazione degli idrocarburi non saturi e sui prodotti di addizione degli acidi non saturi;* pag. 169.

W. Städel — *Sui prodotti di sostituzione alogeni dell' etane ;* pagina 180.

L'autore riunisce in questa memoria le esperienze su questo argomento insieme a Denzel e delle quali abbiamo fatto cenno a p. 164 del vol. IX di questa *Gazzetta.*

J. Denzel — *Prodotti di sostituzione clorobromurati e bromurati dell'etilene;* p. 105. V. Gazz. Chim. t. IX, p. 164.

J. Denzel — *Nomenclatura e punti di ebollizione dei prodotti di sostituzione clorobromurati e bromurati dell'etilene e dell' etane;* p. 210.

W. Städel ed E. Mahn — *Apparato semplice per regolare la variazione della pressione nelle distillazioni nel vuoto, nella determinazione dei punti di ebollizione ecc.;* p. 218.

G. F. Becker — *Sulla riduzione delle pesate nel vuoto nell'analisi chimica;* p. 222.

Em. Schöne — *Ricerche esperimentali sul perossido d'idrogeno ;* pag. 228.

L. Jawein — *Sugli essileni che si formano dagli alcool essilici terziarj e sulla polimerizzazione;* p. 223.

L'autore ha preparato gli ossileni corrispondenti ai tre alcooli essilici terziari cioè al dimetilpropilcarbinol, al dimetilisopropilcarbinol e al dietildimetilcarbinol; ha perciò fatto agire la potassa alcoolica sugli ioduri corrispondenti ai tre alcooli.

Il *dimetiletiletilene* $\begin{matrix}CH.C_2H_5\\ \|\\ C(CH_3)_2\end{matrix}$ bolle a 120-124° e dà un bromuro bollente a 192° scomponendosi; il p. sp. a 0° è 0,702. All'ossidazione fornisce acidi acetico e propionico.

L'essilene dal dietilmetilcarbinol bolle a 69,5-71° ed ha il p. sp. a 0° di 0,7012 e può rappresentarsi colla formola $\begin{matrix}CH.CH_3\\ \|\\ C(CH_3)(C_2H_5)\end{matrix}$

O. Jacobsen — *Sui prodotti della fusione del mesitilensolfato potassico con l'idrato potassico;* p. 265. V. Gazz. Chim t. IX, p. 180.

H. Schiff — *Sull'analisi dei composti organici contenenti gli alogeni o l'azoto;* p. 293.

E. v. Sommaruga — *Sulla grandezza molecolare dell' indaco;* p. 302.

L'autore determina la densità di vapore dell' azzurro d'indaco e ne stabilisce la formola $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Descrive pure dettagliatamente il metodo per ottenere puro questo composto.

Esso si fonde a 178-179° e dà sali cristallizzati; il suo etere metilico si fonde a 82°, quello etilico a 117°. Il santonito etilico in soluzione eterea scaldato con sodio, e quindi con joduro di etile dà un etere, che per saponificazione fornisce l'*acido etilsantonoso* cristallizzabile in aghetti setacei, fusibili a 118°, e che ripristina l'acido santonoso per l'azione di HI.

L'acido santonoso scaldato in un bagno di piombo fuso sembra che si trasformi in un' anidride, che per l'azione della potassa genera un isomero dell'acido santonoso detto dagli autori *acido isosantonoso*: quest'ultimo si fonde a 155° ed il suo etere etilico a 117°. L'etere etilico dell'acido isosantonoso non è alterato dal sodio.

Tanto l'acido santonoso che l'isosantonoso scaldati con l'idrato baritico si trasformano in un fenol, fusibile verso 135° della composizione $C_{12}H_{12}O$, il cui derivato metilico si fonde a 68° e quelle acetilico a 78°.

S. Cannizzaro ed L. Valenti — *Sopra un nuovo isomero della santonina*, p. 242-243.

Scaldando l'acido santonico con 10 volte il proprio peso di acido solforico concentrato per circa 3 ore a b. m. e diluendo poscia con acqua, cristallizza dopo 24 ore il nuovo isomero della santonina, che allo stato di purezza si fonde a 137-138°.

Trattato con soda in soluzione acquosa si trasforma in metasantonato.

A. Cossa — *Osservazioni chimico-microscopiche sulla cenere dell'Etna caduta a Reggio di Calabria il 28 maggio 1879, e sulla lava raccolta a Giarre il 2 giugno;* p. 248-249.

Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino

t. XIV-Dispensa 1ª a 7ª (da novembre 1878 a giugno 1879)

C. Coppa — *Sulla decomposizione elettrolica dell' acido solforico diluito;* p. 224-228.

L'autore allo scopo di risolvere se nella elettrolisi dell'acido solforico diluito, si decomponga direttamente l' acqua resa conduttrice dalla presenza dell'acido, o se invece come si ammette generalmente è l'acido che si decompone, e considerando che in quest'ultimo caso deve aumentarsi la concentrazione dell' acido al polo positivo, ha fatto delle esperienze apposite che gli hanno mostrato che realmente durante l'elettrosi l'acido solforico si accumulato al polo positivo, e che mostrano quindi che nella elettrolisi dell'acqua acidulata è l'acido che si decompone.

Altre esperienze fatte con l'idrato potassico lo anno condotto ad un risultato simile.

G. Mousellice — *Di una nuova buretta per le analisi volumetriche;* p. 555-561 (con una tavola)

G. Basso — *Fenomeni che accompagnano l'elettrosi dei composti metallici;* p. 843-858 (con una tavola).

Trattando questa memoria di quistioni puramente fisiche ci limitiamo a darne il solo titolo, perchè possono prenderne cognizione coloro che s'interessano più specialmente dell'argomento.

Atti del R. Istituto Veneto

t. V, serie 5ª — 1879

G. Bizio—*Intorno all'acqua minerale di Civillina. Raffronti analitici;* p. 521-525.

L' autore avendo ripetuto l' analisi di quest' acqua minerale già da lui fatta 1865, ha trovato come si scorge dal seguente prospetto che essa non ha punto modificata la sua natura

Materie fisse sciolte in parti mille in peso di acqua minerale di Civillina

	Analisi dell'anno 1865	Posta in commercio durante l'anno 1878	
		dalle vasche vecchie	dalle vasche nuove
	Grav. spec.	Grav. spec.	Grav. spec.
1. *In quantità determinata*	= 1,00513	= 1,00546	= 1,00579
Cloruro di sodio	0,00445	0,00480	0,00580
Solfato di sodio	0,02020	0,22514	0,28638
« « potassio	0,01215	0,12966	0,13789
« « ammonio	0,01376	0,01040	0,01951
« « calcio	0,88019	1,35871	1,38746
« « magnesio.	0,80058	0,98748	1,09592
« « alluminio.	0,77507	1,28414	1,50764
« ferroso.	2,50414	3,21518	3,39210
» manganoso	0,01018	0,02762	0,03401
« rameico.	0,00191	0,00178	0,00206
Arseniato ferrico . . . . . ,	0,00783	0,00856	0,00874
Acido solforico libero	0,22043	0,04484	0,03168
« silicico.	0,03160	0,02979	0,03851
	5,28249	7,32310	7.94770
2° *In quantità indeterminata* Litina, Barite, Stronziana, Cobalto, Nichelio, Zinco, Piombo, Stagno, Acido fosforico, Acido nitrico, Fluoro, Materia organica.			

G. Dal Sie — *Sulla polvere insetticida, data dai fiori del Chrysantheum cinerariaefolium;* p. 623-632.

V. Gazz. Chim. t. IX, p 445.

G. Bizio — *Analisi chimica dell'acqua minerale di Valgrande;* pagina, 945-968.

È limpida e scolorita; ha odore d'idrogeno solforato; la sua temperatura è di+5°,6, mentre la temperatura ambiente variava da+8 a+14°,5: il suo p: sp. a 10° è uguale a 1,001789.

Il risultato di un'analisi molto accurata e della quale l'autore descrive con dettaglio i metodi, è stato il seguente:

	In mille parti in peso di acqua
Cloro	0,001375
Acido solforico	1,161519
« carbonico	0,238596
« silicico	0,005923
Calce totale	0,741761
« disciolta nell'acqua bollita	0,668675
« precipitata con l'ebollizione	
« dell'acqua	0,073086
Magnesia	0,133405
Stroziana	0,003543
Ossido ferroso	0,000691
Potassa	0,027024
Soda	0,013611
Litina	0,001602
Ossido ammonico	0,000696
Idrogeno solfurato	0,005456

Rendiconto della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli.

Anno XVIII, 1879—fasc. 1° a 8°

Giovanni Freda — *Sulla presenza dell'acido antimonioso in un prodotto Vesuviano;* p. 12-15.

L'autore ha analizzato la incrostazione bianca di una scoria raccolta dal prof. Guiscardi sul Vesuvio nel 1854, ed ha trovato che in 100 parti essa contiene:

SbO_3	0,94
Fl	28,55
SiO_2	17,88
AsO_3	18,54
CaO	7,60
MgO	4,12
F_2O_3	1,66
NaO	11,38
KO	8,52
SO_3	1,16
HO	10,22
	110,57

L' eccesso nella somma dipende dal fatto che sono considerati allo stato di ossidi anche gli elementi che nella sostanza erano combinati col fluore, e togliendo infatti la quantità corrispondente di ossigeno che è = 12,02, la somma cennata si riduce a 98,55.

S. De Luca—*Nuove ricerche chimiche sopra una materia somigliante a filo carbonizzato rinvenuta negli scavi di Pompei;* p. 44-46.

La composizione di qnesta sostanza è data dal seguente specchietto:

Acqua	14,5
Carbonio	60,2
Idrogeno	2,5
Ossigeno (per differenza)	3,3
Azoto	2,8
Ceneri	16,7
	100,0

Eliminando le ceneri e l'acqua il rapporto centesimale degli altri elementi risulta:

Carbonio	87,50
Idrogeno	3,64
Azoto	4,07
Ossigeno	4,79
	100,00

mentre che il lino bene imbiancato e lavato contiene

Carbonio	44,45
Idrogeno	6,17
Ossigeno	49,38
	100,00

L'autore suppone quindi che il prodotto pompeiano risulti da un alterazione di fili di lino, per effetto della quale l'ossigeno e l'idrogeno si siano eliminati probabilmente sotto forma di acqua.

S. De Luca — *Ricerche chimiche sopra una materia stratiforme rinvenuta negli scavi di Pompei;* p. 68-70.

La materia in esame è di un colore giallo sporco ; è friabilissima ; non ha sapore ed è quasi insolubile nell'acqua, si scioglie a caldo negli acidi cloridrico ed azotico.

Contiene circa il 19 % di acqua, oltre al 4 % di materie volatili per la calcinazione. — Contiene solfati, calce, silice, magnesia, allumina e tracce di ferro. — Dall' esame microscopico può dedursi che la sostanza in esame poteva rappresentare in origine un mucchio di tela trasformato pel lungo tempo esclusivamente in materie minerali, o parte di una grossa conchiglia in via di decomposizione, ovvero qualche pezzo di legno o di corteccia di figura quasi sferica

S. De Luca — *Ricerche sulle uova di gallina tenute nel latte di calce*; p. 93-96.

L'autore aveva precedentemente mostrato che la densità delle uova fresche è maggiore di quella dell' acqua, che le uova abbandonate all' aria perdono di peso e diventano più leggiere dell' acqua dopo 20 giorni almeno. Ha fatto ora una serie di esperienze sulle variazione che le uova subiscono quando sono immerse per lungo tempo nell' acqua di calce, dalle quali esperienze risulta che non solo non perdono di peso ma che anzi subiscono un leggiero aumento, e si alterano meno prontamente di quando sono esposte all'aria. L'autore ha inoltre esaminato i torli e l'albumina delle uova così conservate.

R. Iannarlo—*Sulla sintesi dell'idrogeno solfurato e dell'idrogeno seleniato. Lettera al prof. De Luca;* p. 145-146.

L'autore ha trovate che l'idrogeno comincia a combinarsi allo zolfo a 120°, e che la formazione dell'idrogeno solforato diventa molto sensinile a 200°.

Il selenio non si combina punto con l'idrogeno sino a 350°, alla temperatura dell'ebollizione produconsi però quantità molto apprezzabili d'idrogeno seleniato.

S. De Luca—*Sulla presenza dei composti di litio nelle acque del mare;* p. 164-165.

L'autore operando su dieci litri di acqua di mare, presa in diversi punti fra Pozzuoli e Castellammare, ha potuto constatare in essa il litio, ed in maggior copia nei punti dove l'acqua del mare si trova più soggetta all'azione delle terre vulcaniche.

SOMMARIO DI GIORNALI

J. Liebig's Annalen der Chemie

B. 195-1879.

H. Huebner — *Sugli acidi nitrosalicilici e la isomeria dei derivati della benzina;* p. 1.

C. Petri — *Ulteriori studj sugli acidi fumarico e maleico;* p. 56.

Il solo fatto che non poteva spiegarsi con le formole date da Fittig per gli acidi fumarico e maleico, era l'esistenza di due acidi monobromomaleici isomeri. L'autore dimostra che tali acidi sono uno bromomaleico, l'altra bromofumarico.

H. Kopp—*Sugli acidi organici che si ottengono per la saponificazione dell'essenza di camomilla romana*; p. 81. Vedi Gazz. Chim. t. VII, pag. 51.

J. Köbig — *Sui costituenti della essenza di camomilla romana ;* pag. 92.

L'essenza fu divisa per distillazioni frazionate in 5 frazioni.

La 1.ª bollente da 147-148° è un *etere dell'acido isobutirico,* probabilmente quello etilico mischiato a tracce d'idrocarburo.

La 2.ª bollente a 177-177°,5 è *angelicato isobutilico.*

La 3.ª bollente a 200-201° fu riconosciuta per *angelicato amilico* con piccole quantità di tigliato dello stesso alcool.

La 4.ª bollente a 204-205° è un miscuglio simile al precedente nel quale predomina però il *tigliato amilico.*

La 5.ª infine che bolle sopra 220° decomponendosi saponificata per lo scaldamento con potassa in tubi chiusi, fornisce due acidi volatili che sono *l'angelico* ed il *tiglinico,* un *alcool eptilico* ed un isomero della canfora, liquido oleoso spesso bollente a 213°,5-214°,5 che l'autore chiama *antemol,* che è stato riconosciuto per un derivato ossidrilico di un terpene; scaldato con l'anidride acetica fornisce un derivato acetilico e per l'ossidazione acido paratoluico e tereftalico.

Al. Pegenstecher — *Studj sugli acidi angelico e tiglinico;* p. 108.

L'autore separa i due acidi per mezzo dei sali calcici, essendo il tigliato pochissimo solubile nell'acqua fredda, l'angelicato molto.

L'*acido tiglinico* si scioglie nella soluzione concentratissima di HBr, e dopo alcune ore comincia a separarsi *l' acido bromoidrotiglinico* $C_5H_9BrO_2$ in cristalli monosimmetrici fusibili a 66°-66°,5; l'*acido angelico* fornisce lo stesso prodotto. Questo acido bromurato trattato con carbonato sodico vi si scioglie e poi si decompone nel senso della equazione:

$$C_4H_8Br.COONa = C_4H_8 + CO_2 + NaBr$$

svolgendo *pseudobutilene*, che dà un bromuro bollente a 156-158°. Scaldato con acqua perde invece HBr e rigenera acido tiglinico, insieme a piccole quantità del pseudobutilene. Per l'azione dell'idrogeno nascente dà *acido idrotiglinico* $C_5H_{10}O_6$, liquido bollente a 177°, del p. sp. di 0,941 a 21°, e probabilmente identico all' acido etilmetilacetico recentemente ottennto da Saur.

Infine per l'azione del bromo l'acido tiglinico fornisce per addizione l'*acido dibromoidrotiglinico* fusibile a 86-86°,5. Lo stesso prodotto si forma pure con l'acido angelico. Quest'acido bromurato per l'azione dell'acqua o del carbonato sodico fornisce un *monobromobutilene* C_4H_7Br, bollente a 86-88° e per l'azione dell' idrogeno nascente si trasforma in acido idrotiglinico; non è quindi esatta l' osservazione di Jaffè che il prodotto di addizione dell' acido angelico per l'azione dell' H nascente lo rigenerava.

R. Fittig — *Osservazioni sulla costituzione degli acidi angelico e tiglinico;* p. 128.

R. Fittig e F. Binder — *Sui prodotti di addizione dell'acido cinnamico;* p. 131.

Vedi il breve cenno di questo lavoro a p. 50 del vol. VII di questa Gazzetta.

E. Posen — *Notizia sull'acido amidoidrocinnamico;* p. 143.

Si forma per l'azione dell'ammoniaca sull'acido bromoidrocinnamico e si fonde a 120-121°; non ha pronunziate nè le proprietà basiche, nè quelle acide.

R. Fittig e C. Warster — *Sugli acidi atropico ed isoatropico;* pag. 145.

L' acido atropico, isomero del cinnamico, derivato dall' atropina è stato principalmente studiato da Kraut e da Lossen.

Gli autori hanno cominciato dal preparare l'acido tropico, del quale hanno trovato il p. di fus. a 117-118°, come Lossen. Per la preparazione dell'acido atropico conveniente però scaldare direttemonte 50 gr. di atropina con 100 di barite ed un litro di acqua; si ottengono così da 20 a 22 gr. di acido atropico. Si purifica per cristallizzazione da un miscuglio di parti eguali di acqua ed alcool. Si fonde a 106-107° e distilla a 202-204° alla pressione di 75 m.m, alla pressione ordinaria si decompone parzialmente. Si trasforma l'acido atropico in isoatropico già per reiterate fusioni, o meglio scaldandolo con acqua; l'acido isootropico è pochissimo solubile nell' acqua anche bollente, facilmente nell' alcool, e si fonde a 240-240°,5.

L' acido atropico si combina ad HBr e fornisce l' *acido bromoidroatropico* fusibile a 93-94°, il quale per l' azione del carbonato sodico e dell'acqua bollente dà luogo all' *acido atrolattico* $C_9H_{10}O_3$, isomero dell'acido tropico, e del quale gli autori esaminano parecchi sali. Similmente l'acido bromoidroatropico per l'azione dell'ammoniaca dà un *amidoacido* fus. a 169°,5.

L'acido atropico si combina pure a Br e forma l' *acido dibromoidroatropico* $C_9H_8Br_2O_2$, fus. a 115-116°, il quale bollito con acqua fornisce un miscuglio di *acetofenone* $C_6H_5.CO.CH_3$ e di *acido monobromoatropico*, quest'ultimo si combina a Br_2 e dà l'*acido tribromoidroatropico*.

L'acido atropico ed il dibromoidroatropico per l'azione dell'idrogeno nascente danno l' *acido idroatropico* $C_9H_{10}O_2$, liquido che a-20° non si solidifica e che bolle a 264-265°.

Da tutti questi fatti gli autori deducono per l' acido atropico la formola $C_6H_5C\begin{cases}COOH\\CH_2\end{cases}$.

R. Fittig — *Considerazioni teoretiche sulla formazione degli idrocarburi non saturi e sui prodotti di addizione degli acidi non saturi;* pag. 169.

W. Städel — *Sui prodotti di sostituzione alogeni dell' etane ;* pagina 180.

L'autore riunisce in questa memoria le esperienze su questo argomento insieme a Denzel e delle quali abbiamo fatto cenno a p. 164 del vol. IX di questa *Gazzetta.*

J. Denzel — *Prodotti di sostituzione clorobromurati e bromurati dell'etilene;* p. 105. V. Gazz. Chim. t. IX, p. 164.

J. Denzel — *Nomenclatura e punti di ebollizioone dei prodottti di sostituzione clorobromurati e bromurati dell'etilene e dell' etane;* p. 210.

W. Städel ed E Hahn—*Apparato semplice per regolare la variazione della pressione nelle distillazioni nel vuoto, nella determinazione dei punti di ebollizione ecc.;* p. 218.

G. F. Becker — *Sulla riduzione delle pesate nel vuoto nell'analisi chimica;* p. 222.

Em. Schöne — *Ricerche esperimentali sul perossido d'idrogeno ;* pag. 228.

L. Jawein — *Sugli essileni che si formano dagli alcool essilici terziarj e sulla polimerizzazione;* p. 223.

L'autore ha preparato gli ossileni corrispondenti ai tre alcooli essilici terziari cioè al dimetilpropilcarbinol, al dimetilisopropilcarbinol e al dietildimetilcarbinol; ha perciò fatto agire la potassa alcoolica sugli ioduri corrispondenti ai tre alcooli.

Il *dimetiletiletilene* $\begin{matrix}CH.C_2H_5\\ \|\\ C(CH_3)_2\end{matrix}$ bolle a 120-124° e dà un bromuro bollente a 192° scomponendosi; il p. sp. a 0° è 0,702. All'ossidazione fornisce acidi acetico e propionico.

L'essilene dal dietilmetilcarbinol bolle a 69,5-71° ed ha il p. sp. a 0° di 0,7012 e può rappresentarsi colla formola $\begin{matrix}CH.CH_3\\ \|\\ C(CH_3)(C_2H_5)\end{matrix}$

O. Jacobsen—*Sui prodotti della fusione del mesitilensolfato potassico con l'idrato potassico;* p. 265. V. Gazz. Chim t. IX, p. 180.

H. Schiff—*Sull'analisi dei composti organici contenenti gli alogeni o l'azoto;* p. 293.

E. v. Sommaruga—*Sulla grandezza molecolare dell' indaco;* p. 302.

L'autore determina la densità di vapore dell' azzurro d'indaco e ne stabilisce la formola $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Descrive pure dettagliatamente il metodo per ottenere puro questo composto.

L'autore suppone quindi che il prodotto pompeiano risulti da un alterazione di fili di lino, per effetto della quale l'ossigeno e l'idrogeno si siano eliminati probabilmente sotto forma di acqua.

S. De Luca — *Ricerche chimiche sopra una materia stratiforme rinvenuta negli scavi di Pompei;* p. 68-70.

La materia in esame è di un colore giallo sporco; è friabilissima; non ha sapore ed è quasi insolubile nell'acqua, si scioglie a caldo negli acidi cloridrico ed azotico.

Contiene circa il 19 % di acqua, oltre al 4 % di materie volatili per la calcinazione. — Contiene solfati, calce, silice, magnesia, allumina e tracce di ferro. — Dall' esame microscopico può dedursi che la sostanza in esame poteva rappresentare in origine un mucchio di tela trasformato pel lungo tempo esclusivamente in materie minerali, o parte di una grossa conchiglia in via di decomposizione, ovvero qualche pezzo di legno o di corteccia di figura quasi sferica

S. De Luca — *Ricerche sulle uova di gallina tenute nel latte di calce*; p. 93-96.

L'autore aveva precedentemente mostrato che la densità delle uova fresche è maggiore di quella dell' acqua, che le uova abbandonate all' aria perdono di peso e diventano più leggiere dell' acqua dopo 20 giorni almeno. Ha fatto ora una serie di esperienze sulle variazione che le uova subiscono quando sono immerse per lungo tempo nell' acqua di calce, dalle quali esperienze risulta che non solo non perdono di peso ma che anzi subiscono un leggiero aumento, e si alterano meno prontamente di quando sono esposte all'aria. L'autore ha inoltre esaminato i torli e l'albumina delle uova così conservate.

R. Iannarlo—*Sulla sintesi dell'idrogeno solfurato e dell'idrogeno seleniato. Lettera al prof. De Luca;* p. 145-146.

L'autore ha trovate che l'idrogeno comincia a combinarsi allo zolfo a 120°, e che la formazione dell'idrogeno solforato diventa molto sensinile a 200°.

Il selenio non si combina punto con l'idrogeno sino a 350°, alla temperatura dell'ebollizione produconsi però quantità molto apprezzabili d'idrogeno seleniato.

S. De Luca—*Sulla presenza dei composti di litio nelle acque del mare;* p. 164-165.

L'autore operando su dieci litri di acqua di mare, presa in diversi punti fra Pozzuoli e Castellammare, ha potuto constatare in essa il litio, ed in maggior copia nei punti dove l'acqua del mare si trova più soggetta all'azione delle terre vulcaniche.

SOMMARIO DI GIORNALI

J. Liebig's Annalen der Chemie

B. 195-1879.

H. Huebner — *Sugli acidi nitrosalicilici e la isomeria dei derivati della benzina;* p. 1.

C. Petri — *Ulteriori studj sugli acidi fumarico e maleico;* p. 56.

Il solo fatto che non poteva spiegarsi con le formole date da Fittig per gli acidi fumarico e maleico, era l'esistenza di due acidi monobromomaleici isomeri. L'autore dimostra che tali acidi sono uno bromomaleico, l'altra bromofumarico.

H. Kopp—*Sugli acidi organici che si ottengono per la saponificazione dell'essenza di camomilla romana*; p. 81. Vedi Gazz. Chim. t. VII, pag. 51.

J. Köbig — *Sui costituenti della essenza di camomilla romana ;* pag. 92.

L'essenza fu divisa per distillazioni frazionate in 5 frazioni.

La 1.ª bollente da 147-148° è un *etere dell'acido isobutirico,* probabilmente quello etilico mischiato a tracce d'idrocarburo.

La 2.ª bollente a 177-177°,5 è *angelicato isobutilico.*

La 3.ª bollente a 200-201° fu riconosciuta per *angelicato amilico* con piccole quantità di tigliato dello stesso alcool.

La 4.ª bollente a 204-205° è un miscuglio simile al precedente nel quale predomina però il *tigliato amilico.*

La 5.ª infine che bolle sopra 220° decomponendosi saponificata per lo scaldamento con potassa in tubi chiusi, fornisce due acidi volatili che sono *l'angelico* ed il *tiglinico,* un *alcool eptilico* ed un isomero della canfora, liquido oleoso spesso bollente a 213°,5-214°,5 che l'autore chiama *antemol,* che è stato riconosciuto per un derivato ossidrilico di un terpene; scaldato con l'anidride acetica fornisce un derivato acetilico e per l'ossidazione acido paratoluico e tereftalico.

Al. Pegenstecher — *Studj sugli acidi angelico e tiglinico;* p. 108.

L'autore separa i due acidi per mezzo dei sali calcici, essendo il tigliato pochissimo solubile nell'acqua fredda, l'angelicato molto.

L'*acido tiglinico* si scioglie nella soluzione concentratissima di HBr, e dopo alcune ore comincia a separarsi *l' acido bromoidrotiglinico* $C_5H_9BrO_2$ in cristalli monosimmetrici fusibili a 66°-66°,5; l'*acido angelico* fornisce lo stesso prodotto. Questo acido bromurato trattato con carbonato sodico vi si scioglie e poi si decompone nel senso della equazione:

$$C_4H_8Br.COONa = C_4H_8 + CO_2 + NaBr$$

svolgendo *pseudobutilene*, che dà un bromuro bollente a 156-158°. Scaldato con acqua perde invece HBr e rigenera acido tiglinico, insieme a piccole quantità del pseudobutilene. Per l'azione dell'idrogeno nascente dà *acido idrotiglinico* $C_5H_{10}O_6$, liquido bollente a 177°, del p. sp. di 0,941 a 21°, e probabilmente identico all' acido etilmetilacetico recentemente ottennto da Saur.

Infine per l'azione del bromo l'acido tiglinico fornisce per addizione l'*acido dibromoidrotiglinico* fusibile a 86-86°,5. Lo stesso prodotto si forma pure con l'acido angelico. Quest'acido bromurato per l'azione dell'acqua o del carbonato sodico fornisce un *monobromobutilene* C_4H_7Br, bollente a 86-88° e per l'azione dell' idrogeno nascente si trasforma in acido idrotiglinico; non è quindi esatta l' osservazione di Jaffè che il prodotto di addizione dell' acido angelico per l'azione dell' H nascente lo rigenerava.

R. Fittig — *Osservazioni sulla costituzione degli acidi angelico e tiglinico;* p. 128.

R. Fittig e F. Binder — *Sui prodotti di addizione dell'acido cinnamico;* p. 131.

Vedi il breve cenno di questo lavoro a p. 50 del vol. VII di questa Gazzetta.

E. Posen — *Notizia sull'acido amidoidrocinnamico;* p. 143.

Si forma per l'azione dell'ammoniaca sull'acido bromoidrocinnamico e si fonde a 120-121°; non ha pronunziate nè le proprietà basiche, nè quelle acide.

R. Fittig e C. Warster — *Sugli acidi atropico ed isoatropico;* pag. 145.

L' acido atropico, isomero del cinnamico, derivato dall' atropina è stato principalmente studiato da Kraut e da Lossen.

Gli autori hanno cominciato dal preparare l'acido tropico, del quale hanno trovato il p. di fus. a 117-118°, come Lossen. Per la preparazione dell'acido atropico conveniente però scaldare direttemonte 50 gr. di atropina con 100 di barite ed un litro di acqua; si ottengono così da 20 a 22 gr. di acido atropico. Si purifica per cristallizzazione da un miscuglio di parti eguali di acqua ed alcool. Si fonde a 106-107° e distilla a 202-204° alla pressione di 75 m.m, alla pressione ordinaria si decompone parzialmente. Si trasforma l'acido atropico in isoatropico già per reiterate fusioni, o meglio scaldandolo con acqua; l'acido isootropico è pochissimo solubile nell' acqua anche bollente, facilmente nell' alcool, e si fonde a 240-240°,5.

L' acido atropico si combina ad HBr e fornisce l' *acido bromoidroatropico* fusibile a 93-94°, il quale per l' azione del carbonato sodico e dell'acqua bollente dà luogo all' *acido atrolattico* $C_9H_{10}O_3$, isomero dell'acido tropico, e del quale gli autori esaminano parecchi sali. Similmente l'acido bromoidroatropico per l'azione dell'ammoniaca dà un *amidoacido* fus. a 169°,5.

L'acido atropico si combina pure a Br e forma l' *acido dibromoidroatropico* $C_9H_8Br_2O_2$, fus. a 115-116°, il quale bollito con acqua fornisce un miscuglio di *acetofenone* $C_6H_5.CO.CH_3$ e di *acido monobromoatropico*, quest'ultimo si combina a Br_2 e dà l'*acido tribromoidroatropico*.

L'acido atropico ed il dibromoidroatropico per l'azione dell'idrogeno nascente danno l' *acido idroatropico* $C_9H_{10}O_2$, liquido che a-20° non si solidifica e che bolle a 264-265°.

Da tutti questi fatti gli autori deducono per l' acido atropico la formola $C_6H_5C\begin{cases}COOH\\CH_2\end{cases}$.

R. Fittig — *Considerazioni teoretiche sulla formazione degli idrocarburi non saturi e sui prodotti di addizione degli acidi non saturi;* pag. 169.

W. Städel — *Sui prodotti di sostituzione alogeni dell' etane ;* pagina 180.

L'autore riunisce in questa memoria le esperienze su questo argomento insieme a Denzel e delle quali abbiamo fatto cenno a p. 164 del vol. IX di questa *Gazzetta.*

J. Denzel — *Prodotti di sostituzione clorobromurati e bromurati dell'etilene;* p. 105. V. Gazz. Chim. t. IX, p. 164.

J. Denzel — *Nomenclatura e punti di ebollizioone dei prodottti di sostituzione clorobromurati e bromurati dell'etilene e dell' etane*, p. 210.

W. Städel ed E Hahn—*Apparato semplice per regolare la variazione della pressione nelle distillazioni nel vuoto, nella determinazione dei punti di ebollizione ecc.;* p. 218.

G. F. Becker — *Sulla riduzione delle pesate nel vuoto nell'analisi chimica;* p. 222.

Em. Schöne — *Ricerche esperimentali sul perossido d'idrogeno ;* pag. 228.

L. Jawein — *Sugli essileni che si formano dagli alcool essilici terziarj e sulla polimerizzazione;* p. 223.

L'autore ha preparato gli ossileni corrispondenti ai tre alcooli essilici terziari cioè al dimetilpropilcarbinol, al dimetilisopropilcarbinol e al dietildimetilcarbinol; ha perciò fatto agire la potassa alcoolica sugli ioduri corrispondenti ai tre alcooli.

Il *dimetiletiletilene* $\begin{matrix}CH.C_2H_5\\ \|\\ C(CH_3)_2\end{matrix}$ bolle a 120-124° e dà un bromuro bollente a 192° scomponendosi; il p. sp. a 0° è 0,702. All'ossidazione fornisce acidi acetico e propionico.

L'essilene dal dietilmetilcarbinol bolle a 69,5-71° ed ha il p. sp. a 0° di 0,7012 e può rappresentarsi colla formola $\begin{matrix}CH.CH_3\\ \|\\ C(CH_3)(C_2H_5)\end{matrix}$

O. Jacobsen—*Sui prodotti della fusione del mesitilensolfato potassico con l'idrato potassico;* p. 265. V. Gazz. Chim t. IX, p. 180.

H. Schiff—*Sull'analisi dei composti organici contenenti gli alogeni o l'azoto;* p. 293.

E. v. Sommaruga—*Sulla grandezza molecolare dell'indaco;* p. 302.

L'autore determina la densità di vapore dell' azzurro d'indaco e ne stabilisce la formola $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Descrive pure dettagliatamente il metodo per ottenere puro questo composto.

A. Hilger — *Sul rinvenimento del così detto acido etildiacetico nell'urina;* p. 314.

L'autore ha rinvenuto l'etere diacetico nell'urina di un diabete.

A. Hilger — *Sulla solanina ed i suoi prodotti di scomposizione;* pag. 317.

Secondo l'autore la solanina corrisponde alla formola $C_{42}H_{87}NO_{15}$ e fornisce un derivato contenente 6 acetili. Scomposta con HCl diluito fornisce il 36 % di zucchero e della solanidina che corrisponde alla composizione $C_{24}H_{41}NO_2$ e che fornisce un derivato pentaacetilico.

R. Sendtner — *Sopra alcuni sali dell'uranile;* p. 325.

L'autore descrive i seleniati e seleniti dell'uranile UO_2.

N. Mentschutkin — *Sull'influenza della isomeria degli alcooli e degli acidi nella formazione degli eteri composti;* p. 334

C. Stahlschmidt — *Studj soll'acido poliporico;* p. 365.

Per la ebollizione con la potassa, l'acido poliporico $C_9H_7O_2$ scoperto dall'autore fornisce *acido idropoliporico* $C_9H_9O_2$ facilmente solubile nell'acqua e fus. a 162° ed un acido fusibile a 156° della composizione $C_{10}H_9O_2$. Per l'azione dell'acido nitrico dà un nitrocomposto $C_9H_6(NO_2)_2O_3$ insieme ad acido benzoico. Per l'azione del $KClO_3$ e HCl forma diversi composti fra i quali uno $C_9H_7Cl_2O_2$, ed uno $C_8H_6Cl_2O$ in cristalli giallo d'oro fusibili a 109-110°.

H. Gerresheim—*Studi sui composti ammoniacali del mercurio;* pag. 373.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft

t. XII, 1879, fasc. 1° e 2°.

---

1. **N. Franchimont** — *Sulla betulina,* p. 7.

Wigmann ha fatto nel Laboratorio dell'autore alcune esperienze sulla betulina. Conferma per la betulina e pel suo derivato acetilico le formole $C_{36}H_{60}O_3$ e $C_{36}H_{51}O(C_2H_3O_2)_2$. Distillando la betulina con P_2S_5 ottiene un idrocarburo della composizione probabile $C_{12}H_{18}$, la cui natura non è riuscito a determinare (1).

2. **Franchimont** — *Sul lactucone,* p. 10

Il lactucone estratto da de Vrij dalla *Lactua altissima* cristallizza dall'alcool in aghi microscopici fusibili a 296°. Ha la composizione $C_{14}H_{24}O_2$,

(1) *L'autore in questa nota non fa cenno che questo idrocarburo era già stato ottenuto da Paternò e Spica (Gazz. chim. t. VII p. 508) quantunque abbiamo ragione di credere che non lo ignorasse, perchè se non altro gli fu richiamato alla memoria nell'ultima riunione di Parigi dell'Associazione francese pel Progresso delle Scienze.*

e distillato con P_2S_5 dà un idrocarburo del quale è stata isolata una porzione bollente a 147-152° della composizione $C_{14}H_{22}$.

Il lactucone sembra un omologo della canfora e della zeorina di Paternò.

3. **N. Franchimont** — *Sull'acetato di zinco*, p. 11.

4. **N. Franchimont** — *Sulla materia colorante del legno di santalo e di caliatur*, p. 14.

Contengono la medesima materia colorante, non cristallizzabile, fusibile a 104-105° e della composizione $C_{17}H_{16}O_6$. Fusa con potassa dà un corpo volatile, acido acetico, resorcina e forse anche acido protocatetico e pirocatechina.

Scaldata con HCl in tubi chiusi dà cloruro di metile ed una sostanza che dall' alcool cristallizza in aghi incolori fusibili a 81° della composizione $C_8H_{10}O_5$.

5. **L. Gabba e O. Textor** — *Sulla influenza della composizione chimica nell'acqua nel trattamento della seta*, p. 17.

6. **H. Schulz** — *Il modo di agire degli acidi mono e difenilarsenico nell'organismo animale*, p. 21.

Le esperienze fatte sopra conigli hanno prodotto la morte con piccola dose e cogli stessi fenomeni dell'avvelenamento con l'arsenico.

7. **H. Schulz** — *L'azione dell'acido cacodilico (dimetilarsenico) sull'organismo*, p. 22.

L'acido cacadilico è stato considerato come non velenoso; le esperienze dell'autore mostrano però che è dotato di potente azione tossica.

8. **J. v. Hörmann** — *Sull'azione dell'acido cianidrico sull'epicloridrina*, p. 23.

A. L. Thomsen (Gazz. chim. t. IX, p. 183) ha ottenuto un composto di epicloridrina con acido cianidrico dall' autore già descritto nella sua Dissertazione inaugurale (Monaco, 1878), e che si forma per diretta combinazione. Esso è il nitrile di un acido cloroidrossilbutirico, nel quale si trasforma per lo scaldamento con gli acidi diluiti.

9. **G. von Bechi** — *Sopra composti succinilici della toluidina*, p. 25.

Scaldando acido succinico con ortotoluidina l'autore ha ottenuto la toluilsuccinimide $C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N.C_6H_4.CH_3$ in aghi bianchi splendenti fusibili a 75° e bollenti a 345°.

10. **B. Aronheim** — *Sui cosidetti acetato di cloro ed acetato di iodio di Schutzenberger*, p. 26.

L'autore avendo ripetute le esperienze di Schützenberger non è riuscito a preparare i composti cennati.

11. **B. Aronheim** — *Azione dell'acido nitroso sull'etere resorcinico*, p. 30.

Per l'azione dell'acido nitroso sull' etere dietilico della resorcina, si forma l'*etere monoetilico della nitrosoresorcina* $C_6H_3\begin{matrix}NO\\OC_2H_5\end{matrix}OH$, il quale per l'azione dell'acido nitrico concentrato si trasforma nel *dinitrocomposto* $C_6H_2\begin{matrix}(NO_2)_2\\OC_2H_5\end{matrix}OH$ fusibile a 75°.

12. **M. Schiff** — *Sull'acido digallico*, p. 33.

Questa nota è un sunto della memoria da noi pubblicata a p. 87 del vol. VIII di questa Gazzetta.

13. **R. Nietzki** — *Sopra alcuni derivati dell'idrochinone*, p. 38.

L'autore oltre al dinitro ed al trinitroderivato del dietilidrochinone precedentemente descritti (Gazzetta, t. VIII, p. 560) ha ottenuto il mononitroderivato per l'azione dell'acido nitrico (p. sp. 1 25) sul dietilidrochinone sciolto in 4-5 volte di acido acetico. Cristallizza in aghi giallo d'oro fusibili a 49°. Scaldato con potassa alcoolica e zinco fornisce un *azoderivato* in foglie rosse fusibili a 128° ed un idroazoderivato il quale si trasforma in una base della stessa natura della *benzidina*, fusibile a 129°.

L'autore infine accenna che oltre al dinitrodietilidrochinone fusibile a 176° (precedentemente aveva indicato 172°) ne ha ottenuto un isomero fusibile a 130°.

14. **Ch. Rice** — *Risposta ad O. Hesse*, p. 42.

15. **M. Mönig ed M. Rosenfeld** — *Studj sopra alcune sorta di zucchero*, p. 45.

Gli autori hanno preparato i derivati sodici dello zucchero delle frutta e di quello del latte, in modo simile a quello adoperato per la preparazione del derivato sodico dello zucchero di uva (Gazz. vol. VII, p. 556).

16. **A. Krause** — *Studj sulla parafenilendiamina*, p. 47.

Il cloridrato della parafenilendiamina per l'azione del cloruro di calce fornisce *dicloroparafenilendiamina* la quale si combina a 2 mol. di HCl per dare un composto $C_6H_6Cl_4N_2$ fusibile a 218°. Sciolto invece nell'acido acetico, e trattato col bromo fornisce *biclorobibromochinone* $C_6Cl_2Br_2O_2$. Quest'ultimo sciolto nella soda per aggiunta di HCl dà un precipitato di *acido monocloromonobroanilico* $C_6ClBrO_2(OH)_2$.

17. **G. Löseckann** — *Comportamento delle soluzioni alcaline di allumina con l'idrogeno solforato*, p. 56.

Dalle soluzioni di sali di alluminio mischiate con un eccesso di soda o di potassa l'idrogeno solforato precipita tutta l'allumina allo stato di idrato.

18. **O. Wallach e O. Bischof** — *Sulla scissione dell'acido bicloracrilico per l'azione degli alcali*, p. 57.

Si forma monocloroacetilene come con l'acido monocloracrilico.

19. **K. Heumann** — *Sulle reazioni dell'oltremare argentico*, p. 60.

20. **A. Horstmann** — *Sulla affinità relativa dell'idrogeno rispetto all'ossigeno ed all'ossido di carbonio*, p. 64.

21. **E. Lipmann ed J. Hawliczek** — *Sull'eicosilene, derivato della paraffina del carbone di terra*, p. 69.

22. **E. Lipmann e W. Strecker** — *Sull'amilidenanilina*, p. 74.

Gli autori hanno ottenuto questo composto per l'azione dell'anilina sull'aldeide valerica. Si fonde a 97.

23. **E. Lipmann e W. Strecker** — *Sul nitrocuminol ed i suoi derivati*, p. 76.

Facendo gocciolare l'aldeide cuminica pura in 20 volte il proprio peso di un miscuglio raffreddato di 2 p. di H_2SO_4 ed 1 p. di NHO_3 si ottiene l'*aldeide nitrocuminica*, la quale cristallizza in aghi giallo di solfo, fusibili a 54°. Ossidata col miscuglio cromico fornisce *acido nitrocumi-*

nico fusibile a 158°. Ditscheiner ha determinato la forma cristallina di queste due sostanze.

24. **E. Lipmann e G. Vortmann** — *Composti dei cloruri di cobalto e di nichel colle basi del catrame*, p. 79.

Gli autori esaminano i composti dell'anilina, della toluidina e della xilidina coi cloruri di cobalto e di nichel.

25. **F. C. G. Müller** — *Ricerche sul processo Bessemer*, p. 82.

26. **F. C. G. Müller** — *Sui gas racchiusi nel ferro e nell' acciajo*, pag. 93.

27. **H. Krause e G. Salomon** — *Ulteriori studj sulla formazione dei corpi della santina dall'albumina*, p. 95.

28. **W. Königs** — *Prodotti di ossidazione della cinconina*, p. 97.

Ossidando la cinconina con acido cromico in soluzione diluita si ottiene l'acido cinconinico scoperto da Weidel nel 1874, che l'autore scrive $C_{10}H_7NO_2$ e che per la distillazione con la calce dà chinolina C_9H_7N, insieme a piccole quantità di una base solida fusibila a 192° della composizione $C_{12}H_9N$. L'acido cinconinico fuso con potassa si trasforma in acido ossicinconinico $C_{10}H_7NO_3$, il quale trattato con PCl_5 fornisce un acido clorurato $C_{10}H_6ClNO_2$.

29. **W. Weith** — *Costituzione e sintesi della carbotrifeniltriamina*, pag. 101.

Si forma la carbotrifeniltriamina scaldata con PCl_3 un miscuglio di acido paranitrobenzoico ed anilina, e riducendo il prodotto della reazione; inversamente la carbotrifeniltriamina scaldata con acido cloridrico diluito per 12 a 15 ore a 155-160° si trasforma in acido paraamidobenzoico ed anilina assorbendo gli elementi di $2H_2O$. La costituzione della carbotrifeniltriamina può quindi rappresentarsi con la formola:

$$C\begin{cases} C_6H_5NH_2 \\ N.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

30 **E. Salkowski e H. Salkowski** — *Sulla formazione dell' acido idrocinnamico nella digestione pancreatica*, p. 107.

31. **C. Stückel** — *Sulla Dafnetina*, p. 109.

La dafnetina è il prodotto dello sdoppiamento della dafnina, glucoside della *Daphnea alpina* e della *Daphnea megereum*, ed è stato rappresentato colla formola $C_9H_6O_4+Aq$. L' autore ha ripreso lo studio di tale sostanza, ne conferma la composizione e ne trova il punto di fusione a 253-256°. Essa fornisce un *derivato monoacetilico* fus. a 129-130°, del quale può ottenersi un prodotto di sostituzione tetrabromurato, ed un *derivato monobenzoico* fusibile a 149-150°.

32. **A. Demtsch** — *Sugli eteri dell'acido formico tribasico*, p. 115.

Ortoformiato etilico $CH(OC_2H_5)_3$. Già ottenuto da Williamson e Kay ed esaminato da Basset e da Wichelhaus e Ladenburg. Bolle a 145-147°.

Ortoformiato metilico $CH(OCH_3)_3$. Bolle a 101-102° ed ha a 23° il p. sp. di 0,974. Era stato ottenuto da Hofmann.

Ortoformiato propilico $CH(OC_3H_7)_3$. Bolle a 196-198°. P. sp. a 23°=0,879.

Ortoformiato isobutilico $CH(OC_4H_9)_3$. Bolle a 220-222° ed ha il p. sp. di 0,861 a 23°.

Ortoformiato isoamilico $CH(OC_5H_{11})_3$. Bolle a 265-267° ed ha a 23° il p. ps. di 0,864.

33. **H. Schröder** — *Studj sulla legge di volumi*, p. 119.

34. **A. Pinner** — *Sunto dei lavori di Chimica pubblicati nei Periodici tedeschi*, p. 128.

35. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del 2 gennaro* 1879.

36. **H. Schiff** — *Corrispondenza di Torino del 2 gennaro* 1879, p. 136.

37. **R. Biedermann** — *Resoconto delle priodive*, p. 139.

38. **O. Emmerling** — *Sopra alcuni fosfuri metallici*, p. 152.

L'autore ha studiato l'azione dei metalli col fosforo a pressione elevata, cioè scaldando in tubi chiusi.

Col fosforo ed il *rame* si ottiene un fosfuro PCu, col *magnesio* si forma una sostanza molto instabile, con l' *alluminio* non è riuscito ad avere un composto, il *mercurio* non si combina, l'*argento* dà un fosfuro PAg, il *cadmio* Cd_2P, lo *zinco* Zn_3P_2, lo *stagno* SuP_2.

39. **H. Salkowski**—*Comportamento del metanitroanisol con l'ammoniaca*, p. 155.

Non fornisce metanitroanilina in nessuna condizione.

40. **E. Schering** — *Sul comportamento delle soluzioni concentrate di joduro potassico, contenenti piombo, coll'idrogeno solforato e sopra cristalli di joduro potassico contenenti piombo*, p. 156.

L'idrogeno solforato dalle soluzioni in KJ non precipita tutto il piombo, per lo svaporamento si ottengono cristalli gialli appartenenti al sistema del cubo.

41. **S. Hoogewerff ed A. W. van Dorp** — *Sull'ossidazione della chinina col permanganato*, p. 158.

Si forma un acido in cristalli trasparenti, che si anneriscono sopra 190° e si fondono a circa 244°, solubile nell'acqua calda e nell'alcool, insolubili nell'etere e nella benzina. Disseccato a 120° ha la composizione $C_8H_5NO_6$ ed è tribasico.

42. **E. Wroblevsky** — *Sulla quistione delle formole di struttura di composti aromatici*, p. 161.

L'autore per rappresentare graficamente i diversi isomeri, invece di usare le lettere p. m. o o di ricorrere alle figure grafiche propone di scrivere le formole come all'ordinario separando però i diversi atomi in guisa che possa a colpo di occhio vedersi i posti sostituiti A cagion di esempio i tre bicloroderivati della benzina si scriverebbero:

$$C_6H_2ClH_2Cl \qquad C_6H_3ClHCl \qquad C_6H_3Cl_2H$$

e così di seguito.

Del resto questo sistema di scrittura è già stato impiegato da altri (V. p. es. la memoria di Koerner, pubblicata nel vol. IV di questa Gazzetta).

43. **R. Fittig e H. Liepmann** — *Sulla costituzione dell'acido isodifenico e del fluorantrene*, p. 163.

L'acido isodifenico $C_{14}H_{10}O_4$, precedentemente scoperto da Fittig, è trasformato per ossidazione in acido isoftalico per l'equazione:

$$C_{14}H_{10}O_4+14O=C_8H_6O_4+6CO_2+2H_2O$$

44. **L. Pfaundler** — *Sulla determinazione della densità di vapore ad alta temperatura delle sostanze che attaccano il mercurio*, p. 165.

45. **P. Tönnels** — *Azione del cloruro di nitrosile sugli idrocarburi non saturi*, p. 169.

Il cloruro di nitrosile dà con l'*amilene* un composto cristallizzato $C_5H_{10}NOCl$ che ridotto fornisce amilamina. Con l'*essenza di anice* dà similmente un composto $C_6H_4{}^{OCH_3}_{C_3H_5}.NOCl$ dal quale si ottiene una base $C_6H_4{}^{OCH_3}_{C_3H_6}NH_2$.

46. **J. Herzig** — *Sopra due nuovi acidi cianurici isomeri*, p. 170.

Si formano queste sostanze scaldando l'essabromoacetone C_3Br_6O con urea; a temperatura al di sotto di 170 se ne forma uno; sopra 180° si forma l'altro. Quest'ultimo che l'autore chiama *acido α-cianurico* è molto solubile nell'acqua bollente dalla quale cristallizza in piccoli aghi incolori; nell'alcool è pochissimo solubile, nell'etere ancor meno: contiene una mol. di acqua che perde facilmente.

L'altro isomero che l'autore chiama *acido β-cianurico* è molto più solubile del precedente nell'acqua e nell'alcool, e non fornisce acido cianico per la distillazione secca.

L'acido α cianuro per l'azione del PCl_5 dà tricloruro di cianogeno, quello β no. Il primo inoltre si trasforma in acido cianurico ordinario facendo bollire il sale baritico con H_2SO_4 diluito.

47. **Werigo e Melikoff** — *Sugli acidi monoclorolattico e bicloropropionico dal glicerico*, p. 178.

Trattando l'acido glicerico con PCl_5 e decomponendo con acqua il prodotto della reazione gli autori hanno ottenuto gli eteri dei due acidi cennati nel titolo.

48. **L. Schneirer** — *Sui punti di ebollizione degli eteri degli ossiacidi*, p. 179.

49. **M. Reimann** — *Nero di cromo sulla lana*, p. 180.

50. **C. Liebermann** — *Sui composti antracenici della serie della crisazina*, p. 182.

L'autore esamina alcuni sali dell'acido *α-disolfoantracenico* e l'*α-diossiantracene* o *crisoazol* $C_{14}H_8(OH)_2$.

Quest'ultimo cristallizza in aghi o in fogliuzze gialle, che si decompongono a 220° senza fondersi. Per l'azione dell'anidride acetica e dell'acetato sodico dà un *derivato biacetilico* fus. a 197-198°, che per ossidazione si trasforma in *diacetilcrisazina* $C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$ fusibile a 227-232°, dalla quale si ottiene la *crisazina* $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ fusibile a 191-192°.

L'autore infine esamina la *tetranitrocrisazina* e la *tetranitroantrarufina*.

51. **C. Liebermann** — *Sulla riduzione degli acidi antrachinonsolforici*, p. 189.

L'*antracenmonosolfato sodico* scaldato con HI e fosforo è ridotto nel sale sodico del monosolfacido dell'idruro di antracene $C_{14}H_{11}SO_3Na+{}^1/_2H_2O$.

52. **F. Urech** — *Azione del carbonato potassico sull'aldeide isobutilica*, p. 191.

Si comporta come l'aldeide valerica dando prodotti di condensazione

53. **C. Hell e P. Schoop** — *Sull'acido dibromocaprinico*, p. 193.

L'acido $C_{10}H_{18}O_2$, che si forma per ossidazione del prodotto di condensazione dell'aldeide valerica, si combina direttamente a Br_2 e si trasforma in un *acido dibromocaprinico* $C_{10}H_{18}Br_2O_2$, il quale cristallizza in prismi monoclini splendenti, fusibili a 153°. Scaldato con le sostanze alcaline perde CO_2 e HBr e fornisce del *monobromononilene* $C_9H_{17}Br$, sostanza oleosa non ancora studiata.

54. **J. W. Brühl**—*Sui limiti dell'applicabilità del metodo della determinazione della densità di vapore nel vuoto barometrico*, p. 197.

55. **J. W. Brühl** — *Processo per purificare il mercurio*, p. 205.

L'autore purifica facilmente il mercurio, contenente della lega di Wood, agitandolo con un egual volume di una soluzione di 5 gr. di bromato potassico in un litro di acqua aggiunta di alcuni centimetri cubici di H_2SO_4.

56. **E. Biedermann** — *Resoconto delle privative*, p. 206.

Sull'analisi fisico-chimica delle terre argillose:

del Prof. FAUSTO SESTINI.

(Sunto dell'autore).

Le ricerche istituite sull' analisi chimico-fisica delle terre coltivabili (Vedasi. *Le stazioni Agrarie Sperimentali Italiane* 1879, f.° 2°) mi hanno condotto a concludere:

1° Che il metodo del sig. Schloesing comunicato all'Accademia delle Scienze di Parigi nel 1874 (1), per quanto lungo e molto minuzioso, è l' unico che permetta di determinare abbastanza bene l'argilla nelle terre coltivabili;

2° Che si può far riposare il liquido 12 invece di 24 ore proposte da Schloesing, senza pregiudicare l'esattezza dell'operazione;

3° Che deve aumentarsi il numero delle lavature da 6 a 12, e valersi dell'azione confricante di un pennelletto per distaccare intieramente l'argilla dalla sabbia;

4° Che nè l'argilla, nè la sabbia separata con l' analisi fisico-chimica sono materie di composizione chimica costante, e per conseguenza meglio sarebbe dar loro il nome generico di *materia argilliforme* e di *materia sabbiosa*, perchè piuttosto che la composizione chimica posseggono l'aspetto e la forma dell'argilla e della vera silice;

5° Applicando il metodo di Schloesing all' analisi di alcune terre dai Geologi dette *mattajoni*, o argille plioceniche, e dagli Agronomi toscani *biancane*, e dagli uni e dagli altri considerate come costituite quasi unicamente da argille, è resultato che invece la materia argilliforme figura in quantità minore della materia sabbiosa e dei carbonati terrosi, come apparisce dalla composizione di 3 campioni di *mattajone* leggittimo, raccolto nel comune di Orciano della provincia di Pisa

	Mattajone di Orciano (Pisa)		
Analisi fisico-chimica	I	II	III
Acqua igroscopica a 100° C.	3,85	4,00	3,87
Materie argilliforme	26,06	27,09	32,57
Materia sabbiosa	33,40	36,50	38,00
Carbonati terrosi e sostanze solubili negli acidi allungati (per differenza)	36,69	32,41	24,96

(1) Comptes Rendus (t. 78 pag. 1276).

Il dott. Angiolo Funaro eseguendo l'analisi fisico-chimica delle terre coltivate appartenenti al R. Istituto Agrario di Pisa ha verificato che quelle terre, giudicate come costituite quasi unicamente di argilla, non contengono che 30 o 35 al più di ingrediente argilliforme: quindi bene a ragione Schloesing opinava che le terre coltivabili, per quanto tenaci sieno, non contengono mai più di un terzo circa del loro peso di argilla, e che le proporzioni molto maggiori assegnate alle terre argillose sono assolutamente erronee.

Della Succinina.

Nota dei Dr.i ANGELO FUNARO e LEOBALDO DANESI.

È noto che per l'azione dell'acido succinico sulla glicerina verso i 200° si forma l' etere succinico della glicerina, denominato dal Van Bemmelen succinina (1), con eliminazione di due molecole di acqua, giusta l'equazione:

$$C_3H_5.(OH)_3 + C_4H_4O_2.(OH)_2 = (C_3H_5.OH.)(C_4H_4O_4) + 2H_2O.$$

Ora essendoci occorso di sperimentare verso i 200° gradi con un miscuglio di parti uguali di acido succinico e di glicerina, si è infatti ottenuto questo etere, del quale, avendone a disposizione una certa quantità, abbiamo creduto opportuno verificare le proprietà e la composizione sulla materia convenientemente purificata; giacchè non sappiamo che fosse stato fatto fino adesso. (2)

Infatti la succinina è data generalmente come *una massa nero-bruna*, *insolubile nell' acqua e nell'alcole*, impura certamente di prodotti di resinificazione od umificazione, che al di sopra di 200° si formano indipendentemente dalla reazione che avviene fra la glicerina e l'acido succinico: e coi caratteri ora indicati l' abbiamo realmente ottenuta.

(1) Journal für prakt. Chem. t. LXIX, p. 84.

(2) Nel Trattato di *Chimica Organica fondata sulla sintesi* del Berthelot non si trova citata la succinina, forse perchè non aveva creduto l' Autore di poterla considerare ancora una specie chimica ben definita.

La materia bruta è solubile nell' acqua bollente; la soluzione fatta bollire con carbone animale e filtrata a caldo, fornisce per raffreddamento una specie di emulsione perfettamente bianca, che poco a poco si dissipa, separandosi dal liquido acquoso una materia pesante che va al fondo, di apparenza grassa, di consistenza butirracea e di colore giallastro, che è la succinina; la quale nuovamente trattata con carbone animale diviene quasi incolora. Separata dall'acqua la detta sostanza, per mezzo di un imbuto a chiavetta, presenta reazione acida; perciò fu lavata ripetutamente con acqua calda, agitando fortemente e lasciando che per raffreddamento volta a volta si separasse dalla soluzione acquosa: così dopo sei lavature si è ottenuta pura.

In tale stato è materia di apparenza grassa, semisolida, sciropposa, la cui consistenza aumenta se si dissecca sotto l' acido solforico o in stufa a + 100°; e in tal caso diviene affatto gommosa. Per raffreddamento, se totalmente anidra, si condensa sempre più; ma a — 20° è ancora liquida: se invece non è stata precedentemente alla stufa, si rapprende in una massa semicristallina, opaca, come di cera.

È insolubile nell' acqua a freddo, e solo per lungo contatto si discioglie, però decomponendosi, giacchè dall'acqua non si può altrimenti riottenere. È solubile prontamente nell'acqua bollente. Nell'alcole è insolubile a freddo; facilmente solubile a caldo. L'etere il cloroformio, la benzina, ed il solfuro di carbonio non la disciolgono; anzi dalle soluzioni acquose l' etere ne facilita la separazione; e di questo reagente ci siamo serviti per ottenerla prontamente separata dalle acque di lavatura. Gli alcali liberi la decompongono ripristinando acido succinico e glicerina. Parimente agiscono i carbonati alcalini, e gli acidi non solo inorganici, ma pure organici ed anco i più deboli: e per azione di acido cloridrico, quando si scacci l'eccesso dell'acido adoperato, si ottengono, dalla decomposizione della succinina, cristalli di acido succinico che abbiamo riconosciuti per tali alla forma cristallina ed al punto di fusione.

È probabilmente per questa sua facile alterabilità che non si può trovare la succinina nelle piante, quantunque i suoi costituenti, glicerina ed acido succinico, siano in natura diffusissimi.

L' analisi elementare della succinina pura, di cui abbiamo or ora descritte le proprietà, conduce a risultati concordanti con quelli che si richiedono dalla formola che le è stata attribuita.

1°. Gr. 0,1806 di sostanza hanno fornito alla combustione: gr. 0,0093 di H_2O, e gr. 0,3173 di CO_2.

2°. Gr. 0,2950 di sostanza hanno fornito gr. 0,1586 di H_2O, e gr. 0,5246 di CO_2.

Le quantità di carbonio e idrogeno per % sono le seguenti:

	I° analisi	II° analisi	media
C =	47,92	48,49	48,20
H =	6,10	5.97	6,03

mentre la teoria richiede per la formula $C_7H_{10}O_5$

C = 48,27
H = 5,74

Pisa, Dal Laboratorio di Chimica Agraria, Dicembre 1879.

Intorno a basi coloranti derivate dal furfurol:

di UGO SCHIFF. (1)

Resulta dell'esame dei composti che nascono nell'azione delle aldeidi sulle basi organiche, che per ogni gruppo NH_2 di queste ultime agisce una molecola di una aldeide monovolente ed in pochi casi soltanto si osserva un portamento differente. Nell' azione della aldeide acetica sull'anilina si forma p. e. come prodotto secondario, una seconda base, la

Etilidendifenamina $CH_3CH\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases}$

ed anche nell'azione molto energica dell' acroleina sull' anilina, a giudicare dalla composizione dei cloroplatinati, sembra formarsi un derivato analogo a quello acetico sopracitato. Una base di composizione simile, come prodotto unico della reazione, si conosce sino ad

(1) Le osservazioni esposte in questa memoria sono già state brevemente accennate nelle mie corrispondenze dell'estate 1878 nei Berichte ecc. t. XI, p. 832, 1694 e 1840.

oggi soltanto dal furfurol nella sua azione sull'anilina e sulla toluidina. (Stenhouse, Ann. d. Chem. 156, p. 197). Il cloridrato della furfuranilina cristallizza in aghi risplendenti di colore pavonazzo ed ha, stando a Stenhouse, la composizione:

$$HCl,C_5H_4O_2,2C_6H_7N.$$

Il composto rappresenta dunque una addizione diretta dei costituenti senza eliminazione di acqua. Ho preparato più volte tale composto, tanto mediante il cloridrato di anilina, come indica Stenhouse, quanto anche mediante aggiunta di una soluzione alcoolica di acido cloridrico ad una tale soluzione di furfuranilina, ed il dosamento del cloro conferma di fatti, che il sale rinchiude molecole eguali di anilina, di furfurol e di cloridrato di anilina. Parla in favore di questo anche la seguente osservazione: molecole eguali di furfurol e di cloridrato di anilina, sciolte in poco alcool, danno un liquido rosso scuro che non depone nulla di cristallino neppure dopo 24 ore. Se poi agitando si aggiunge una molecola di anilina, allora dopo pochi minuti tutta la massa si rappiglia in cristallini violetti. Tentai invano e mediante parecchi metodi di ottenere la base libera in forma cristallina od almeno in forma solida. Ma anche impiegando delle soluzioni acquose di anilina e di furfurol non si raggiunge che una sostanza resinosa, la quale però fa nascere il cloridrato cristallino violetto, mediante aggiunta di poco acido cloridrico alla soluzione alcoolica piuttosto concentrata della massa resinosa.

La *difenilamina* parimente si unisce col furfurol nel rapporto di due molecole della base ad una di furfurol. La difenilamina impiegata era stata liberata di anilina e di toluidina, precipitandola frazionatamente mediante l'acqua da una sua soluzione cloridrica. Riscaldando a 150° molecole eguali dei due corpi, allora gran quantità di difenilamina rimane inattaccata. Con due molecole della base si consegue un liquido bruno oleoso, che a 0° si rappiglia in massa cristallina. Quest'ultima aggiunta di acido cloridrico dà un composto di colore di bronzo magnifico, che si scioglie nell'alcool con colore chermesino molto intenso. Questo stesso composto si forma, riscaldando a 50-60° e durante circa un quarto d'ora due molecole di cloridrato di difenilamina (libero di acido cloridrico) con una molecola di furfurol. Il cloridrato nuovo si scompone parzialmente nel tentativo di ricristallizzarlo dall'alcool anche a temperatura ordinaria e la cristallizzazione è mista di sale di difenilamina. Non si poteva ottenere allo stato puro nemmeno il cloroplatinato. Aggiungendosi

del cloruro platinico ad una soluzione frescamente preparata del cloridrato, il liquido si tinge in verdo ed il cloruro platinico sembra agire da ossidante. Anche la base libera e cristallizzata si tinge in verde al contatto dell'aria.

La *metanitranilina* (1,3) si unisce col furfurol nel rapporto di molecole *eguali*, ma anche questa volta *senza* eliminazione di acqua. Dieci grammi di nitranilina vengono sciolti in 100 cc. di alcool ed alla soluzione fredda vengono aggiunti 6 cc. di furfurol. Il liquido assume colore arancio e depone a poco a poco delle croste cristalline di colore giallo di cromo, che possono essere ricristallizzate dall'alcool senza alterarsi. La soluzione cristallizza sino all'ultima goccia. Il composto corrisponde alla composizione:

$$C_6H_6(NO_2)N + C_5H_4O_2 = C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ NH_2,C_5H_4O_2. \end{cases}$$

come si deduce dai seguenti valori trovati:

	I° crist.	II° crist.	calcolato
Carbonio	56,73	56,51	56,41
Idrogeno	4,43	4,35	4,28

Scaldato a 100-120° il composto perde lentamente dell'acqua e fonde in una massa vetrosa bruna, che si scioglie poco nell'alcool. La perdita non si mostrò costante ed il composto sembra subire una decomposizione più profonda, non potendosi più riprodurre nè la sostanza originale, nè le caratteristiche sue reazioni.

Aggiungendosi a poco per volta dell'acido cloridrico alla soluzione alcoolica della nitrofurfuranilina, allora si forma un cloridrato che si depone in piccole scagliette risplendenti colore di rame, che si sciogliono nell'alcool con un magnifico colore rosso cupo e molto intenso.

Il sale si scompone facilmente in presenza di un eccesso di acido. In questo cloridrato trovai il 13,02 sino al 13,20 % di cloro, mentre che si richiede il 13,12 % di cloro per la formola

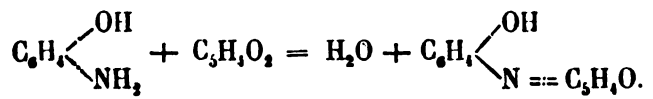
$$C_6H_6N_2O_2,C_5H_4O_2,HCl. \quad (1)$$

(1) I cloridrati delle basi furfuroliche sono in parte facilmente alterabili e per averli in tutta la loro bellezza bisognano spesse volte certe

Gli altri sali della nitrofurfuranilina si sciolgono nell'alcool collo stesso colore rosso.

La *paranitranilina* (1 ,4) si comporta col furfurol nel medesimo modo.

Nel *paramidofenol* si ritrova finalmente la reazione normale delle aldeidi. Esso si unisce col furfurol a molecole eguali e con eliminazione di una molecola di acqua, secondo l'equazione:



$$C_6H_4\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases} + C_5H_4O_2 = H_2O + C_6H_4\begin{cases}OH\\N = C_5H_4O.\end{cases}$$

Ossifurfuranilina

	trovato	calcolato $C_{11}H_9NO_2$
Carbonio	70,75	70,60
Idrogeno	4,90	4,80

L'ossifurfuranilina si depone nello spazio di alcune ore, quando si mescolano le soluzioni acquose allungate dei due costituenti. Forma piccoli prismi gialli , che fondono a 180-182° decomponendosi parzialmente. È solubile nell'alcool e la soluzione a poco a poco ingiallisce al contatto dell'aria. La rendita in prodotto è quasi quantitativa. Quattro grammi di amidofenol davano 6,7 gr. di prodotto greggio invece di 6,9 gr.

Aggiungendo dell'acido cloridrico , anche molto allungato , alla soluzione della ossifurfuranilina , non si forma che una soluzione gialla, che non abbandona nessun cloridrato cristallizzato. Ma quando si evapora la soluzione alcoolica della base insieme ad un poco di soluzione alcoolica di cloridrato ammonico, alla temperatura di 50-60°, allora si sprigiona dell'ammoniaca, la soluzione assume un magnifico colore rosso di fucsina ed abbandona coll'evaporazione lenta il cloridrato di ossifurfuranilina in forma di bellissima sostanza cristallina di colore moscone , che si scioglie facilmente nell' alcool , ma soltanto poco nell'acqua; quest'ultima serve perciò per estrarre il sale

date condizioni di temperatura , di concentrazione della soluzione della base o dell'acido ecc. mi toccava perciò nel corso di questo lavoro eseguire un grande numero di dosamenti di cloro. Essi furono eseguiti tutti secondo una piccola modificazione del metodo di Piria (Ann. d. Chem. 195 p. 293) unita al metodo volumetrico di Volhard. In questo dosamento fui aiutato dal sig. Dr. L. Balbiano, ora professore all'Istituto tecnico di Alessandria.

ammoniaco aggiunto in eccesso. La soluzione alcoolica di questo cloridrato dà col cloruro platinico un cloroplatinato giallo, che però non si presta all'analisi, perchè dopo poco e durante la filtrazione s'imbratta di platino ridotto.

Il paramidofenol, anche preparato mediante il paranitrofenol monoacetico, si altera facilmente quando è ancora umido ed è perciò di difficile purificazione. Non si può abbondare nel lavaggio della sostanza e se perciò aderisce qualche traccia di sale ammoniaco, allora il preparato si colora in rosso magnifico, quando viene scaldato con un poco di alcool ed una goccia di furfurol. Era appunto il portamento differente di due preparati di amidofenol, che condusse inaspettatamente al modo indicato per la preparazione del cloridrato. Un preparato precipitato coll'ammoniaca si comportava col furfurol nel modo accennato, mentre che un secondo preparato, ottenuto mediante il bicarbonato sodico, non mostrava nessuna reazione col furfurol, se non dopo l'aggiunta di una traccia di sale ammonico. (1)

Il derivato furfurolico della *toluendiamina* (meta) si prepara facilmente, ma è di assai difficile purificazione. Dieci grammi della base vengono sciolti in 100 c.c. di alcool e alla soluzione calda si aggiungono 15 cc. di furfurol. La soluzione assume colore bruno scuro e nel corso di più giorni depone degli aggregati sferici di piccoli cristalli duri, che si scolorano soltanto con difficoltà mediante una serie di cristallizzazioni dall'alcool. Finalmente si può ottenere piccoli aghi gialli, i quali, allo scopo della analisi, furono divisi in

(1) Il fatto della decomposizione del sale ammoniaco e dello sviluppo relativamente forte di ammoniaca mediante una base debole quanto è l'ossifurfuranilina, mi condusse a degli sperimenti in bianco con soluzioni alcooliche di cloridrato ammonico, purificato per cristallizzazione e per sublimazione. Trovai in questi saggi, che il cloridrato ammonico in soluzione nell'alcool forte *si dissocia già alla temperatura bassa di* 70-75° ed emette dell'ammoniaca libera, riconoscibile con una sensibile carta di tornasole *anche se la soluzione medesima mostra reazione acida.* Se poi, in seguito all'evaporazione, queste stesse soluzioni si fanno più concentrate, allora emettono dei vapori acidi. In alcuni casi potevo osservare, che tale soluzione, evaporata quasi a secchezza e di reazione fortemente acida, emetteva di nuovo vapori ammoniacali, quando la si allungava con un poco di alcool. L'osservazione ha un qualche interesse per via della bassa temperatura alla quale si fa la dissociazione. Osservazioni di questo genere, che si riferiscono all'ebollizione prolungata di soluzioni acquose e concentrate di sale ammoniaco, sono già state fatte in precedenza da altri scienziati.

due porzioni mediante cristallizzazione frazionata. Furono ottenuti i resultati seguenti:

	I	II	calcolato.
Carbonio	73,27	73,57	73,38
Idrogeno	5,09	5,39	5,03

Il calcolo corrisponde alla formola di una toluendiamina difurfurolica $C_7H_6N_2(C_5H_4O)_2$. La base si decompone senza fondere già tra 120° e 125°, ma essa non si altera a 100°. Coll'acido cloridrico si ottiene un cloridrato che si scioglie nell' alcool col solito colore cremisino molto intenso. È un poco solubile anche nell'acqua, ma si scompone e si scolora, quando se ne aggiunge una quantità più grande. Il cloroplatinato è cristallino e di colore cannella; esso dava:

27,28 e 27,22 % di Pt.

corrispondente alla formola

$$H_2PtCl_{16}.C_7H_{20}N_2,2C_5H_4O_2$$

la quale esige 27,23 % di platino.

Il derivato furfurolico della metatoluendiamina è essenzialmente differente dal derivato simile ed isomerico della ortotoluendiamina, preparato da Ladenburg (Berichte XI, p. 595) I sali del derivato orto sono molto più stabili di quelli del derivato meta, e nella comunicazione di Ladenburg nulla accenna al colore rosso magnifico, che mostrano le soluzioni alcooliche dei sali del derivato meta. I sali del derivato orto possono essere ottenuti direttamente mediante i relativi sali della ortotoluendiamina. Se dall'altra parte si aggiunge del furfurol ad una soluzione acquosa discretamente concentrata di cloridrato di metatoluendiamina, allora si forma un liquido di colore bruno scuro, dal quale non si ottiene più nessun composto ben caratterizzato.

Cade quì in acconcio ricordare che la metatoluendiamina forma dei composti intensamente colorati anche con altre aldeidi, così p. e. coll'enantol e col gliossal. Tali derivati furono ottenuti mediante preparati differenti di toluendiamina e la loro formazione non può essere attribuita all'azione contemporanea di un'altra base. Il preparato di

toluendiamina, che subiva l'azione del furfurol, era cristallizzato due volte e dava coll'analisi 68,96 % C e 8.35 % H;

$$C_7H_{10}N_2 \text{ esige: } 68,85\ \%\ C \text{ e } 8,20\ \%\ H.$$

Il derivato furfurolico della *benzidina* si depone quasi completamente dalla soluzione alcoolica allungata nello spazio di 12 ore. La rendita è presso a poco quella teorica. Da ogni 3 parti di benzidina, sciolte in 150 parti di alcool, si ricavano 5 parti di furfurobenzidina, mentre che se ne dovrebbero ottenere 5,6 parti a seconda del calcolo. La furfurobenzidina non è solubile nell' acqua, sciogliesi poco nell'alcool freddo, più in quello bollente, facilissimamente nella benzina. Cristallizza in piccoli aghi giallastri, che hanno la composizione $\left.\begin{matrix} C_6H_4\text{---}N \\ | \\ C_6H_4\text{---}N \end{matrix}\right\}(C_5H_4O)_2$.

	trovato		calcolato
Carbonio	77,41	77,35	77,64
Idrogeno	4,95	5,02	4,71

Aggiungendosi una quantità non eccessiva di un acido allungato alla soluzione alcoolica della base, allora si ottiene una soluzione del relativo sale, di magnifico colore rosso scuro. Queste soluzioni si decompongono con grande facilità, massime alla luce. Esposte in istrati sottili alla luce diretta del sole, le soluzioni si scolorano in pochi minuti, formando del sale di benzidina e deponendo una sostanza nera e amorfa. Il cloridrato di furfurobenzidina si depone in iscagliette colore di rame; esso si decompone alla luce già durante la filtrazione e per ottenerlo in uno stato relativamente puro, fa d'uopo filtrare la soluzione in una stanza semibuja e di disseccare il sale rapidamente nel vuoto. Molti preparati davano all' analisi delle quantità troppo piccole di cloro, e col migliore preparato non si raggiunse al di là del 15,10 al 15,16 % di cloro, ciò che rappresenta sempre un deficit, essendo che la formola:

$$C_{12}H_{12}N_2,2C_5H_4O_2,2HCl.$$

richiede il 15,8 per cento di cloro.

Il cloridrato di furfurobenzidina si scompone lentamente persino

allo stato asciutto, si colora in nero e non si scioglie più che parzialmente nell'alcool. Molto più rapidamente si decompone il solfato, formandosi del solfato di benzidina assai poco solubile. La furfurobenzidina si scioglie d'altra parte nell'acido solforico concentrato in un liquido poco colorato, che assume colore bruno intenso coll'aggiunta della menoma traccia di acido nitrico, così che potrebbe servire da reattivo per iscoprire questo acido.

Il cloroplatinato di furfurobenzidina fu preparato da parecchie preparazioni del cloridrato. Si presenta in forma di una polvere gialla cristallina, poco solubile nell'alcool, quasi insolubile nell' acqua. Nei differenti preparati fu trovato platino in 100 parti:

25,9 — 26,29 — 26,32 — 26,27 — 27,80 — 27,05.

I due ultimi valori più alti furono trovati in preparati cristallizzati dalle ultime acque madri del sale con 26,27 % di platino. I valori trovati non si discostano molto da quello calcolato per la formola:

$$C_{22}H_{16}N_2O_2,H_2PtCl_6$$

la quale richiede 26,30 % di platino, e questa formola va d'accordo anche con quella della base libera, ma non così colla formola del cloridrato, la quale rinchiude $C_{22}H_{20}N_2O_4,H_2Cl_2$ ed il cui cloroplatinato richiederebbe il 25,1 % di platino. Vista la facile decomposizione del cloridrato di furfurobenzidina, potrebbe perciò nascere il dubbio, che tutti i cloroplatinati analizzati avessero contenuto un poco di sale di benzidina, il cui cloroplatinato rinchiude il 33 % di platino. La quantità crescente di platino nelle ultime porzioni parlerebbe piuttosto in favore di una tale supposizione.

Resulta da ciò che precedentemente andavo esponendo, che l'azione del furfurol sulle monamine e diamine aromatiche fa nascere dei composti basici, i cui sali, massime i cloridrati formano delle materie coloranti rosse di colore assai intenso, ma in generale poco resistente alla luce. Queste basi coloranti sono però di composizione molto differente:

L'analina e la toluidina, come pure la difenilamina s'uniscono col furfurol direttamente senza eliminazione di acqua e nel rapporto di due molecole di base ad una di furfurol.

La metanitranilina si combina col furfurol parimente senza eliminazione di acqua, ma nel rapporto di molecole eguali.

Il paraamidofenol, la metatoluendiamina e la benzidina (para-

diamidodifenile) impiegano una molecola di furfurol per ogni gruppo NH_2. La formazione della combinazione ha luogo con eliminazione di acqua, ma le basi mostrano questo di singolare, che nella loro combinazione cogli acidi, esse riprendono le molecole di acqua eliminate, senza che si potrebbe ammettere, che quell'acqua nei sali e nei cloroplatinati abbia la funzione di acqua di cristallizzazione.

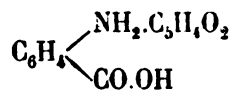
Sperimenti fatti colla metilamina e colla etilamina in soluzioni acquose abbastanza concentrate e coll' amilamina e la diamilamina in sostanza insegnano, che le vere basi alcooliche agiscono sul furfurol in un modo affatto diverso e che non vi si formano delle basi coloranti. I prodotti di questa reazione hanno piuttosto il carattere delle ammonio-basi e ritornerò su essi in altra occasione.

L'azobenzol $(C_6H_5N)_2$ non dà col furfurol nessun derivato analogo a quelli precedentemente descritti. Ma sembra rientrare in questa serie di composti una sostanza di bellissimo colore violetto, ch' io ottenni nell'azione del furfurol sull'urea e sull'allantoina in presenza dell'acido cloridrico, reazione ch'io raccomandai per iscoprire piccole quantità di urea (Gazz. chim. 1877 pag. 348). La difenilurea non dà nulla di simile, benchè essa è metà urea, metà anilina, che tutte le due danno la reazione colorata.

Fra i derivati coloranti più rimarchevoli del furfurol sono da notarsi certi composti assai singolari, che esso forma direttamente cogli acidi amidati aromatici. Quando si tritura dell'acido amidobenzoico (1,3) con una goccia di furfurol, allora essi si uniscono in una magnifica sostanza di colore fucsina assai intenso. Il composto si separa in forma di piccoli aghi dicroitici, se ad una soluzione acquosa ed allungata dell'acido si aggiunge una soluzione acquosa di furfurol. La mescolanza assume quasi subito colore rosso cupo ed il composto si depone a poco a poco. Raccolto sul filtro e lavato coll'acqua, il composto vi si scioglie in parte, e si precipita completamente soltanto dopo l'aggiunta di qualche goccia di acido cloridrico allungato. Quantità più grandi di acido cloridrico devono essere evitate, perchè possono essere causa di decomposizione del composto con formazione di cloridrato amidobenzoico. Allo stato asciutto il composto forma una polvere cristallina di colore rosso vivo e vellutato; il colore è violetto quando il composto è molto diviso; esso si scioglie nell'alcool e nell'acido acetico con un magnifico colore rosso cremisino e si può esaltare la vivacità del colore aggiungendo una

traccia di acido cloridrico. Tentai di ottenere dei cristalli più grandi mediante la lenta evaporazione della soluzione alcoolica, ma invano. Anche a temperatura media segue una decomposizione lenta ed alla fine non rimane che un corpo bruno amorfo, dal quale non si può più ripristinare la sostanza originale.

L'acido furfuramidobenzoico consiste di molecole eguali dei due componenti uniti senza eliminazione di acqua. La sua formola è:



Furono ottenuti i seguenti resultati analitici:

	trovato	calcolato
Carbonio	62,4	61,8
Idrogeno	4,7	4,7
Azoto	5,9	6,0

La soluzione dell'acido furfuramidobenzoico non ha reazione acida; si scioglie facilmente negli alcali caustici e nei loro carbonati, però senza sviluppo di acido carbonico. Le soluzioni alcaline si decompongono già alla temperatura media, e neutralizzandole dopo 24 ore mediante acido acetico, non si precipita più il composto originale. Non sono nemmeno riuscito a preparare un cloridrato o un cloroplatinato. Il composto non ha nè proprietà basiche, nè acide; esse si sono mutuamente neutralizzate. L'acido amidobenzoico, essendo base e acido nel tempo stesso, forma col furfurol direttamente e senza aggiunta di acido quelle medesime combinazioni, che nascono colle basi, soltanto dopo aggiunta di un acido. Il gruppo CO_2H che presiede alla funzione acida agisce sulla parte basica, trovandosi nella medesima molecola in quello stesso modo, come agisce la salificazione mediante l'acido cloridrico p. e. nei derivati furfurolici delle vere basi aromatiche. Quando il gruppo CO_2H dell'acido amidobenzoico viene saturato in un altro modo, e che allora esso non è più capace della sua funzione acida, allora l'aggiunta di furfurol non fa più nascere nessun composto colorato. Alcuni sperimenti eseguiti in questa direzione lo provano nel modo più evidente.

L'amidobenzoato ammonico non dà col furfurol nessun composto colorato. Quando si evapora una soluzione di questo sale ammonico, allora perde una parte della sua ammoniaca, ed il gruppo CO_2H

permette poi la formazione del composto rosso. La soluzione dell'amidobenzoato ammonico evaporata a media temperatura sopra la calce ed in una atmosfera di ammoniaca abbandona un residuo cristallino che non dà la reazione col furfurol, ma essa si ha, quando il residuo salino si scalda per poco a bagno maria, o quando lo si tiene per un giorno nel vuoto sopra l'acido solforico.

L'amidobenzoato baritico, che non dà la reazione col furfurol, la fa nascere dopo aggiunta di un poco di acido cloridrico, anche quando l'acido non è sufficiente per decomporre tutto il sale baritico e che perciò non c'è acido cloridrico libero.

Sperimenti di questo genere provano soltanto, che per la reazione furfurolica si vuole nell' acido amidobenzoico il gruppo CO_2H libero. Ma non è difficile provare, che altri acidi possono supplire alla funzione di quel gruppo, rimanendo quest'ultimo neutralizzato.

L'etere amidobenzoico si combina col furfurol e dà un composto di colore giallo chiaro, se p. e. si aggiunge una goccia di furfurol ad una soluzione eterea dell' etere e quando si fa evaporare a temperatura ordinaria. Il composto si mantiene inalterato e tutto al più si colora in giallo più scuro a dolce riscaldamento. Quando però il residuo nella cassolina viene portato nella vicinanza di una bacchetta di vetro bagnata di acido cloridrico, allora si spiega subito un magnifico colore rosso violetto, che sparisce coll' ammoniaca e riapparisce quando questa si neutralizza coll' acido. In questo caso il gruppo CO_2H rimane neutralizzato col radicale alcoolico e deve formarsi un cloridrato colorato dell'etere furfuramidobenzoico. Non ho preparato allo stato puro nè quell'etere nè il suo cloridrato, importandomi unicamente la indicata reazione qualitativa. (1)

(1) Gli eteri degli acidi amidati della serie aromatica sono stati preparati unicamente colla riduzione degli eteri dei nitro acidi corrispondenti, e nella serie grassa gli eteri sono stati ottenuti mediante l'azione dei joduri alcoolici sui sali argentici degli acidi amidati. Non è stato impiegato il metodo classico dell'eterificazione coll'alcool e l'acido cloridrico, senza dubbio perchè si ritenne la formazione dei cloridrati degli acidi amidati essere un impedimento all'eterificazione. Ma non è così; questi cloridrati sono ancora capaci di essere eterificati quando si fa bollire una soluzione alcoolica di acido amidobenzoico, in un apparato a riflusso, e si fa passare una corrente di gas cloridrico, allora si depone il cloridrato, ma continuandosi l'operazione il deposito gradatamente si scioglie, trasformandosi in cloridrato dell'etere amidobenzoico. Si elimina l'alcool a bagno maria, si scioglie il cloridrato nell' acqua, si aggiunge un piccolo eccesso di bicarbonato sodico e si estrae l' etere amidobenzoico agitando a più riprese coll' etere. 15 gr. di acido amidobenzoico

L'acido amido-cuminico pure si unisce direttamente col furfurol; anche questo composto si presenta in piccoli cristallini rossi.

Riguardo alla formazione di derivati furfurolici coloranti, l'acido amidosalicilico sta all'amidofenol, come l'acido amidobenzoico sta all'anilina. Gli amidofenoli danno col furfurol delle basi giallastre, che fanno nascere dei sali rossi magnifici coll'aggiunta di un acido. Gli acidi amidosalicilici (1,2,3 e 1,2,5) invece fanno nascere i composti colorati direttamente e senza aggiunta di acido. Si ottengono piccoli aghi rossi, che assumono splendore metallico collo sfregamento e che si sciolgono nell'alcool con intenso colore rosso violetto, massime quando si aggiunge una traccia di acido acetico. Il composto non si forma col cloridrato amidosalicilico. La soluzione alcoolica dell'acido furfuramidosalicilico assume colore molto più intenso quando si aggiunge un poco di acido cloridrico, ma allora si scompone fra poco, trasformandosi in una sostanza bruna e amorfa. Questa stessa decomposizione si ha coll'acqua bollente ed anche a freddo, quando il composto umido rimane esposto all'aria durante 24 ore. Disseccato il composto costituisce una polvere cristallina di colore porpora, che si mantiene senz'alterazione.

Gli acidi amidati della serie grassa, glicocolla, leucina, asparagina, non danno col furfurol nessun composto colorato, come non lo danno le amine corrispondenti. La tirosina non si presta neppure a questa reazione e questo parla in favore di quella formola di tale composto, la quale ammette il gruppo NH_2 nella catena laterale (nella parte propionica).

Di solfoacidi amidati non poteva saggiare che la taurina (acido amidoisetionico) e l'acido naftionico $\left(\text{probabilmente } C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}\right)$ ed essi non davano nessun derivato furfurolico colorato, mentre che un tale composto nasce colla naftilamina.

L'esistenza dell'acido furfuramidobenzoico e furfuramidosalicilico condusse quindi a degli sperimenti riguardo al portamento degli acidi amidati con altre aldeidi. Di fatti esse formano con questi acidi dei composti questa volta non colorati ma assai più stabili dei derivati furfurolici. Furono poi ottenuti dei derivati ancora più singolari ed interessanti con corpi solidi che posseggono qualche funzione aldei-

diedero 5-6 gr. di etere. Trattandosi della preparazione dell'etere in quantità più grande, allora la riduzione dell'etere nitrobenzoico sarà più vantaggiosa.

dica, così p. e. coll'elicina (aldeide glucosalicilica) e coll'isatina; anche l'anidride ftalica agisce in un modo analogo. Rientra in questa ricerca un'altra serie di composti singolarissimi che prendono nascimento quando i bisolfiti corrispondenti agli acidi amidati si combinano non soltanto colle vere aldeidi ma anche con quegli altri corpi aventi funzione aldeidica. La descrizione di questi composti assai singolari farà più tardi l'oggetto di un'altra mia memoria.

Firenze, Istituto Superiore.

Sopra alcuni composti della serie miristica;

del Dr. FELICE MASINO. (1)

Nel 1841 Liebig pubblicava una memoria sul modo di preparazione e sulla composizione dei saponi alcalini e piombici. In coordinazione a questo lavoro incaricava i suoi allievi di varie ricerche sulle diverse sostanze grasse naturali. L. Playfair prese ad esame il grasso solido dell' olio di noci moscate. (2) Avendolo trattato coll' alcool ne raccoglieva la parte insolubile che purificava ricristallizzandola dall' etere. Otteneva così una sostanza solida, bianca, cristallina che chiamò *miristina* e da cui separò mediante la saponificazione un acido *miristico* fusibile a 49°. Lo stesso, però fusibile a 53°,8 venne rinvenuto da Heintz nello spermaceti, da Uricoechea nel grasso di otoba, nel pane di dika; Overbeck inoltre preparò dal miristato di calcio il miristone. Chiozza e Malerba l'anidride benzo-miristica.

Dopo questi lavori così rapidamente enumerati l'acido miristico venne lasciato in disparte, mentre era possibile che lo studio dei suoi derivati non fosse affatto privo d'interesse. Era in seguito a questa considerazione che il prof. Schiff mi proponeva di riprendere

(1) Estratto da una tesi di laurea, presentata alla facoltà di scienze fisico-naturali nella R. Università di Torino nel novembre 1878. La ripetuta verificazione di alcuni dei fatti esposti e le difficoltà incontrate nella purificazione di alcuni dei composti descritti sono la causa della pubblicazione ritardata. U. S.

(2) Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII.

ad esame quest'acido già abbastanza definito ed individuato dai lavori sopra enumerati.

Siccome l'olio di noci moscate difficilmente si trova non adulterato nel commercio, come d'altra parte me ne sono accertato con esperienze dirette, così ho preferito di estrarre la miristina dalle noci moscate e l'estrazione venne fatta dapprima colla benzina per spostamento a freddo. È questo un precedimento che ha lo svantaggio di essere un pò lungo ed inoltre il prodotto ottenuto è leggermente colorato in giallignò.

Eguali risultati ottenni cogli eteri del petrolio: anzi in questi la miristina è ancora meno solubile. In ambi i casi la soluzione ottenuta per spostamento si distillava per la massima parte ed il residuo rappigliatosi in massa cristallina col raffreddamento si spremeva fortemente fra tela. Più facilmente ed in maggior quantità si può ottenere la miristina trattando la polvere di noci moscate coll'etere bollente per due o tre ore entro ad un apparato a riflusso ed agitando di tempo in tempo il pallone. Si lascia riposare alquanto, si decanta con un sifone il liquido chiaro, o meglio, si passa per tela: col raffreddamento l'etere depone una massa cristallina bianchissima che si raccoglie e si spreme fra tela. Credo quindi questo metodo da preferirsi agli altri esperimentati, giacchè con esso si ottiene una maggior quantità di prodotto già discretamente puro. La miristina così ottenuta, ricristallizzata dall'etere, si presenta in foglietto brillanti di aspetto sericeo bianche, fusibili a 55°: concordando così nei suoi caratteri fisici, eccetto l'ultimo, colla miristina di Playfair, che egli ottenne fusibile a 31°. Avendola fatta ricristallizzare frazionatamente dall'etere ho sempre ottenuto per le diverse frazioni il punto di fusione 55°. Che veramente questo sia il punto di fusione del gliceride trimiristico e non 31° come trovasi in tutta quanta la letteratura, si può credere ponendo mente ai punti di fusione di questi acidi grassi superiori e dei loro gliceridi corrispondenti:

Ac. laurico	fonde a	43°	Laurostearina	fonde a	45°
» miristico	»	53°:4	Miristina	»	55°
» palmitico	»	62°	Palmitina	»	61°
» stearico	»	69°	Stearina	»	66°

Il punto di fusione va innalzandosi dall'acido laurico al miristico in correlazione coll'aumento progressivo del carbonio ed idrogeno mentre le differenze fra un punto di fusione ed il successivo vanno diminuendo sensibilmente. Il medesimo fatto, come d'altra parte sa-

rebbe ragionevole il supporlo, si verifica per la serie dei gliceridi triacidi corrispondenti, ritenendo però come punto di fusiune della miristina 55° e non 31° come afferma il Playfair. Molto probabilmente egli aveva in mano una miristina impura avendola estratta dall'olio di noci moscate che è sempre inquinato di materie grasse estranee ed essendo giunto ad un acido miristico fusibile a soli 49°.

Ho determinato con cura il punto di fusione di una miristina preparata circa dodici anni or sono dal prof. Schiff e dal medesimo gentilmente trasmessami. Era una polvere bianca, microcristallina, preparata da un olio di noci mascate proveniente da una collezione del secolo scorso, olio probabilnente non adulterato.

Avendola ricristallizzata frazionatamente dall'alcool bollente ottenni per punto di fusione 53° circa.

L'acido miristico ottenuto dalla miristina mediante la saponificazione colla potassa si presentò, come quello di Heintz, in scagliette bianche brillanti fusibili a 53°-54°.

Con questo materiale sufficientemente puro ho preparato l'amide e l'anilide miristica che non erano ancora state descritte. In seguito ho fatto agire il cloro sull' acido miristico, cercando di ottenere il termine corrispondente nella serie non satura.

Miristamide. Per ottenere l'amide miristica si tratta direttamente la miristina coll'ammoniaca alcoolica. La reazione si compie in tubi chiusi scaldati a b. m. per tre o quattro giorni ed il prodotto ottenuto si spreme fra tela e si purifica con ricristallizzazioni dall' alcool concentrato e bollente. Si ottiene un corpo solido, bianco, cristallizzato in scagliette brillanti fusibili a 102°; è insolubile nell'acqua: facilmente solubile nell'alcool, nell'etere, nel cloroformio e nella benzina. Per accertarmi se questa sostanza fosse veramente amide miristica ne ho determinato l'azoto seguendo il metodo di Varrentrapp e Will e raccogliendo i prodotti della combustione nell'acido solforico normale diluito al quinto: ad ogni centimetro cubico del medesimo corrispondono gr. 0,0028 di azoto. Ecco i risultati forniti dall' analisi:

Ac. solforico normale al $^1/_5$	c.c.	34,45
Soda norm. al $^1/_5$	»	17,75
Ac. solforico neutralizzato dal H_3N	»	16,70

Grammi 0,7635 di sostanza diedero adunque gr. 0,04676 di azoto.

	trovato	Calcolato per $C_{14}H_{27}O.NH_2$
Azoto p. %	6,12	6,16

Miristanilide. Per la preparazione dell'anilide miristica mi sono servito del metodo generale conosciuto : la disidratazione del sale di anilina. Ho riscaldato perciò una mescolanza di acidi miristico e di anilina in eccedenza entro un palloncino munito di un condensatore a bolle. Dopo due giorni di ebollizione non interrotta la reazione è compiuta: rimane nel pallone una massa resinosa bruna insolubile nell'acqua. Scioltala nell'alcool caldo, si depongono col raffreddamento dei cristalli che si purificano con nuove ricristallizzazioni. Si ottiene così un corpo solido, bianco, cristallizzato in aghi finissimi, lunghi e setacei, fusibili a 84°; è solubilissimo nell'etere, nella benzina e nel cloroformio. Per la determinazione dell'azoto non si mostra conveniente il metodo di Varrentrapp. e Will poichè una certa quantità di azoto si estrica allo stato di anilina. Migliori risultati ottengonsi col metodo di Dumas. Ecco il risultato dell'analisi:

Volume di azoto raccolto	c.c.	34
Temperatura		15°
Pressione atmoferica ridotta a 0°	mm.	736,7
Tensione del vapor acqueo	»	12,6

Avendo impiegati gr. 0,7883 di sostanza si ottennero quindi gr. 0,03851 di azoto.

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{27}O.NH.C_6H_5$
Azoto per %	4,88	4,62

Acido miristolico. Il bromo non agisce a freddo sull' acido miristico e neppure alla temperatura di 120°. Se si fa passare una corrente di gas cloro nell'acido miristico riscaldato a 100° ed esposto alla luce solare diretta si svolgono abbondanti fumi di HCl con formazione di un prodotto clorurato. Avendo introdotto nell'acido miristico la quantità di cloro corrispondente ad un atomo, ho separato, dapprima colla pressione, ed in seguito mediante una serie di cristallizzazioni frazionate il prodotto clorurato dall'acido miristico rimasto inattaccato. Questo prodotto clorurato l'ho eterificato e trattato con una soluzione di potassa concentratissima e bollente senza però riuscire ed eliminare completamente il cloro. Perciò l' ho trattato una seconda volta colla potassa alcoolica in eccesso entro una robusta pentola di bronzo chiusa ermeticamente da un coperchio a vite e riscaldata per sette od otto giorni a 160°-180°. Si elimina l'alcool, si decompone coll'HCl e si ripiglia coll'etere l'acido così ottenuto. Per

purificarlo ho tentato dapprima una precipitazione frazionata dalla sua soluzione alcoolica coll'acqua: ma questa non diede risultati soddisfacenti.

Meglio si riesce trattando frazionatamente il sale sodico con una soluzione molto diluita di cloruro di bario e aggiungendo sempre un quinto per volta della quantità calcolata necessaria per precipitare tutto il sapone; si ottengono cinque precipitati di aspetto differente. Decomponendoli successivamente coll' HCl si ottiene dal primo un acido miristico quasi puro, dal secondo e terzo un liquido oleoso giallino che col riposo abbandona un pò di sostanza cristallina. La frazione quarta e quinta danno un prodotto più impuro.

La seconda e terza frazione riunite e trasformate in sale sodico riprecipitano frazionatamente col cloruro di bario: la prima frazione dà ancora un pò di acido miristico, la seconda e la terza un liquido oleoginoso che si lava ripetutamente coll'acqua. È di color giallo paglierino, con odore che ricorda quello dell' acido oleico e reazione acida spiccata: raffreddato gradatamente si solidifica per fondere poi alla temperatura di 12°. Dà nettamente coll'acido solforico e lo zucchero la reazione di Pettenkofer, quale non si può ottenere dall'acido miristico; non si solidifica coi vapori nitrosi. L'acido in discorso assorbe il bromo con energia a freddo, indizio questo di un acido non saturo. Per vedere poi a quale serie esso possa appartenere si è cercato di determinare la quantità di bromo che viene addizionata. All'acido sciolto nell'etere si aggiunse goccia a goccia una soluzione titolata eterea di bromo fino a che il liquido rimase colorato in rosso e non si fece più alcun assorbimento, che d'altra parte era abbastanza rapido. La soluzione eterea di bromo era titolata per modo che 100 centimetri cubi di essa rappresentavano grammi 6,173 di Br. Ecco i risultati ottenuti.

Sostanza impiegata	gr.	4,9483
Soluzione eterea di bromo	cc:	119,3
Corrisponde a bromo	gr.	7,3644

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{24}Br_4O_2$
Br. assorbito per % di sostanza	149	143

La determinazione si può ritenere abbastanza soddisfacente quando si tenga conto delle cause d' errore inerenti al metodo descritto e alle difficoltà che presenta la purificazione del bromo e della sostanza. A seconda di questa determinazione sarebbe lecito il sup-

porre trattarsi qui di un termine delle serie $C_nH_{2n-4}O_2$. Ma dal prodotto della bromurazione avendo evaporato l' etere, rimase una sostanza oleosa giallo-rossastra che venne posta a disseccare nel vuoto sopra la calce per molto tempo.

Essendosi separata con un pò d'acqua residuo una certa quantità di acido bromidrico che venne tolta meccanicamente , rimase una sostanza giallo-bruna che si mantenne per moltissimo tempo nel vuoto sopra la potassa caustica per privarla completamente dell'acido bromidrico. Ciò fatto, dopo avere atteso per molto tempo se si formassero dei cristalli, ho determinato il bromo ancora contenutovi col procedimento di Piria e dosato il bromuro di calcio formatesi col metodo di Volhard.

Ecco il risultato dell'analisi:

1. c.c. di soluzione di argento corrisponde a 0,0080 di bromo.

Sostanza impiegata	gr. 0,1065
Soluzione d'argento	cc. 5,5
Corrisponde a bromo	gr. 0,0440

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{22}Br_2O_2$
Br. per %	41,30	41,80

Da quest'analisi pare che l'acido tetrabromurato $C_{14}H_{24}Br_4O_2$, la cui esistenza si può ritenere dimostrata dalla quantità di bromo assorbita, durante la lenta evaporazione della soluzione eterea e l'essiccamento si sia decomposto con eliminazione di 2 molecole di HBr e successiva formazione di un acido $C_{14}H_{22}Br_2O_2$. Facendo agire su questo l'idrogeno nascente (Zn e HCl , in soluzione alcoolica) si ottiene di nuovo l'acido quale si aveva prima della bromurazione: è di color giallo paglierino con lieve odore di acido oleico, fusibile a 12°, dà nettamente la reazione di Pettenkofer ed assorbe il bromo con energia. La esigua quantità di materiale che era ancora a mia disposizione non mi ha permesso ulteriori ricerche ; ma da quanto ho esposto si può ritenere che la sostanza ottenuta dall'acido miristico mediante la sostituzione col cloro e successiva azione della potassa in vasi chiusi sia l' *acido miristolico* $C_{14}H_{24}O_2$. Questa formola, oltre all'essere indicata dal numero degli atomi di bromo addizionati è pure avvalorata dal fatto che solo una metà dell' acido miristico venne attaccata dalla quantità di cloro corrispondente ad un atomo e che quindi il prodotto clorurato ottenuto era per la massima parte acido bicloromiristico.

L' acido miristolico col punto di fusione 12° e colla formola $C_{14}H_{24}O_2$ sarebbe un termine inferiore della serie:

Acido palmitolico $C_{16}H_{28}O_2$ fonde a 42°
Acido stearolico $C_{18}H_{32}O_2$ » » 48°
Acido benolico $C_{22}H_{40}O_2$ » » 57°,5

Questi ultimi tre acidi sono stati ottenuti, trattando colla potassa alcoolica i derivati bibromurati di tre acidi corrispondenti della serie oleica $C_nH_{2n-2}O_2$, che si trovano naturalmeute. Vista la differenza nel modo di preparazione e visto che il punto di fusione dell'acido miristolico si discosta notevolmente da quello dell' acido palmitolico, non si può a priori ritenere come provato che l'acido miristolico descritto in questa memoria sia il vero termine omologo inferiore dei tre acidi sopracitati.

Torino. Laboratorio di Chimica generale.

Sulla forma cristallina del nitrosotimol, dell'acido lapacico e dell'acido cuminico;

nota del Dr. RUGGIERO PANEBIANCO.

---

1. Nitrosotimol $C_6H_2.C_3H_7.CH_3.NO.OH$

Lo studio cristallografico che segue fu fatto sul nitrosotimol proveniente dal timol sintetico preparato del cimene della canfora (Paternò e Canzoneri, Gazz. Ch. t. VIII p. 501) e sul nitrosotimol proveniente dal timol sintetico preparato col cumene dall' alcool cuminico (Paternò e Spica, Gazz. Ch. t. VIII, p. 503)

Lo studio cristallografico conferma che il nitrosotimol di queste due preparazioni è identico.

Il nitrosotimol proveniente dal timol cristallizzato naturale (preparato dal dott. R. Schiff) non l'ho potuto studiare, essendo necessario un ingrandimento di mille diametri circa per constatare che si ha da fare con una sostanza cristallina.

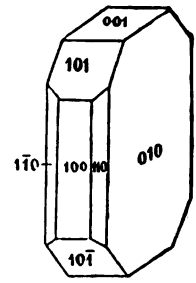
Sistema cristallino — Monoclino.

$$a : b : c = 1{,}9874 : 1 : 0{,}8941 \qquad \eta = 94°.\,57'.\,20''$$

Forme osservate: (100), (010), (001), (101), ($\bar{1}01$), (110).

Combinazioni osservate: (100)(010) col piano di sfaldatura ($\bar{1}01$); id. con (110); (100) (010) (101) ($\bar{1}01$); id. con (001).

Fig. 1.



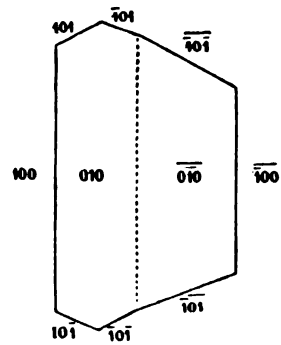
angoli	misurati		calcolati
100 : 101	61° 40′	(spig. 5)	61° 42′
001 : $\bar{1}01$	25° 4′	(» 4)	25°
$\bar{1}01$: $\bar{1}00$	69° 53′ 20″	(» 4)	69° 57′
101 : $\bar{1}01$	48° 21′	(» 2)	48° 20′
010 : 110	26° 47′ 30″	(» 4)	26° 47′

Sfaldatura perfetta parallela a ($\bar{1}01$).

Pian di geminazione osservato parallelo a (100).

angolo	misurato	calcolato
$\bar{1}01$: $\overline{\bar{1}01}$	8° 21′	8° 15′

Fig. 2.



Il piano degli assi ottici normale al piano di simmetria fa sul piano di simmetria un angolo di circa 25° coll'asse *c* verso l'asse *a*.

Dispersione rotatoria.

Doppia rifrazione positiva.

$2H_a = 86° 10'$ per il rosso

» $= 82° 20'$ per il violetto

Per quante volte abbia provato di ricristallizzare la sostanza dall'alcool non ho potuto ottenere che cristalli a forma di lamine sottili.

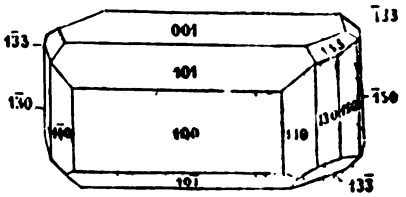
Su circa 120 cristalli ossservati cinque soli sono terminati dalle facce della zona [010] e ad una sola estremità, l'altra è generalmente terminata dal piano di sfaldatura. Tra i detti 120 cristalli ne ho trovato uno geminato che potè essere studiato macroscpicamente: molti cristallini al microscopio a luce polarizzata si dimostrano geminati.

Il colore dei cristalli di nitroso-timol è giallo limone tendente al giallo paglia.

2. Acido Lapacico — (Paternò, Gazz. Ch. t. IX, p. 505)

Sistema cristaltino — Monoclino.

Fig. 3.



$a:b:c = 0{,}7206:1:0{,}6492$ $\eta = 97^\circ\ 9'$

Forme osservate: (100), (001), (101), ($\bar{1}$01), (110), (130), (150) ($\bar{1}$33), (133), (*h* 3*h* *l*).

Combinazioni osservate: (100) (001) (101) ($\bar{1}$01) (150); id. con (110) (130) ($\bar{1}$33) (133).

angoli	misurati		calcolati
001 : 100	82° 49′ 30″	(spig. 14)	82° 51′
100 : 101	44° 4′	(« 12)	44° 3′
$\bar{1}$01 : $\bar{1}$00	52° 1′	(« 15)	51° 57′
100 : 110	36° 5′	(« 1)	35° 33′
100 : 130	65° 4′	(« 1)	65°
100 : 150	74° 22′ 30″	(« 11)	74° 22′
101 : 150	78° 54′	(« 2)	78° 50′
001 : $\bar{1}$33	35° 44′	pross.	36° 24′

Sfaldatura facile parallela a (100).

Piano di geminazione osservato parallelo a (100).

angoli	misurati	calcolati
001 : $\overline{001}$	14° 4′	14° 18′
$\bar{1}$01 : $\overline{\bar{1}01}$	7° 35′	7° 54′

Fig. 4.

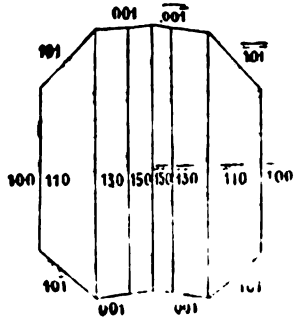
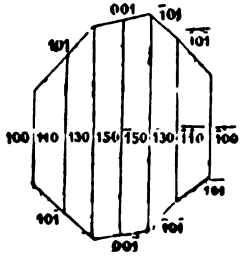


Fig. 5.



3. Acido Cuminico

Il prof. Paternò mi ha dato a studiare, per vedere se fossero isomorfi, i due acidi cuminici, cioè: l'acido isopropilbenzoico:

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{cases}$$

e l'acido propilbenzoico

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CH_2.CH_2.CH_3\end{cases}$$

(Paternò e Spica, Gazz. Ch. t. VII, p. 361).

Per l'esigua quantità del secondo non sono stato finora in grado di ottenere dei cristalli capaci di essere studiati.

Lo studio del primo ho dato i risultati seguenti:

Sistema cristallino — Triclino.

$$a : b : c = 2{,}07825 : 1 : 1{,}34669.$$

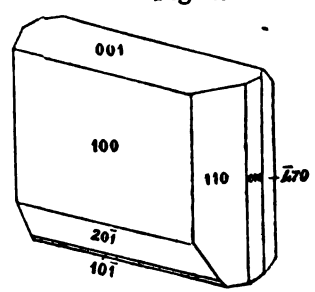
$\alpha = 73°.\ 21'$	$\xi = 103°.\ 13'$
$\beta = 75°.\ 8'$	$\eta = 100°.\ 50'$
$\gamma = 72°.\ 56'$	$\zeta = 103°.\ 44.\ 30''$

Forme osservate: (100), (001), (010), (110), ($\bar{1}$01), ($\bar{4}$70) (20$\bar{1}$).

Combinazioni osservate: (100) (001) (110) (101) ($\bar{4}$70); id. con (010); id. con (010) (20$\bar{1}$).

angoli	misurati	calcolati
100 : 001	75° 8′ (spig. 14)	*
100 : 010	72° 56′ (» 4)	*
010 : 001	73° 21′ (» 1)	*
100 : 110	51° 8′ (» 8)	*
001 : $\bar{1}$01	36° 59′ (» 5)	*
010 : $\bar{4}$70	15° 48′ (» 4)	15° 49′
001 : 110	70° 58′ (» 1)	70° 33′
100 : $\bar{2}$01	42° 50′ (» 1)	42° 50′

Fig. 6.



Sfaldatura imperfetta parallela a (100).

Un piano di massima estinzione fu sul piano 100 un angolo di circa 29° (luce ordinaria) con lo spigolo [00$\bar{1}$: 100] verso lo spigolo [0$\bar{1}$0 : 001].

Sul medesimo piano 100 si vede un'apice dell'iperbola.

I cristalli di questa sostanza sono incolori e presentano molto sviluppata la forma (100), talchè sono a forma di lamine.

Gl'individui presentano in generale molte irregolarità sia per la mancanza di facce parallele, sia perchè queste sono generalmente ricurve: lo spigolo [100 : $\bar{4}$70] è quasi sempre una spezzata o una curva. Gli angoli 100 : 001 e 010 : $\bar{4}$70 oscillano fra limiti molto grandi, pel primo 73° 54′ a 75° 18′, pel secondo 15° 21′ a 16° 15′.

Studi relativi alla formazione della materia grassa e alla maturazione delle olive;

del Dr. ANGELO FUNARO (1).

Su questo argomento hanno lavorato già altri molti chimici e fisiologi con intendimento e indirizzo vario. Fra questa prima il De Luca, (2) che dopo una lunga serie di esperimenti analitici concluse, che colla maturazione delle olive si accresce il peso e il volume del frutto, e insieme aumenta progressivamente la quantità della materia grassa ad incominciare da quando il nocciolo è formato. Inoltre, avendo riconosciuto nelle foglie e nei frutti dell'olivo la presenza della mannite, suppose questa sostanza necessaria alla formazione della materia grassa.

Il sig. Harz (3) tentò esclusivamente di riconoscere quale è la parte del frutto in cui primieramente si forma materia grassa; e dedusse in specie da osservazioni microscopiche che l'olio grasso si forma in posto; e precisamente in cellule speciali di secrezione che stanno vicine alle cellule clorofilliane, le quali da principio sono ripiene di un contenuto amorfo indeterminato che poi poco a poco si converte in olio.

Il sig. Roussille, (4) quasi contemporaneamente a me, comprovava con mezzi chimici la formazione della materia grassa in posto, studiando a confronto le foglie ed i frutti; ma nè lui nè l'Harz hanno rivolto l'attenzione alla mannite.

Io ho fatto esperimenti sopra foglia e frutti di olive raccolti in prossimità di Pisa determinando i pesi e i volumi delle olive e le quantità di acqua e di materia grassa nelle foglie e nella polpa e nel nocciolo, e tentando di determinare la presenza e la quantità della mannite.

Ecco i resultati ottenuti:

(1) *Sunto preso dall'Agricoltura Italiana. Anno V, fasc. LVI-LVII.*

(2) *V. Rendiconto della R. Accademia di scienze di Napoli* 1865.

(3) *V. C. Harz — Die Ensteung des fetten Oels in den oliven Vjrsschrift pr. Pharm.* XIX, 161.

(4) *Annales Agronomique di P. Déhérain—Agosto* 1878.

PROSPETTO I.

Pesi volumi e dimensioni della polpa e dei noccioli delle olive.

TEMPO DELLA RACCOLTA	PESO DI 100 olive	PESO DI 100 OLIVE		VOLUME DI 100 OLIVE	DIMENSIONI MEDIE			
		POLPA	NOCCIOLI		POLPA		NOCCIOLO	
					lunghezza	larghezza	lunghezza	larghezza
	Gr.	Gr.	Gr.	C.C.	Cent.	Cent.	Cent.	Cent.
25 Luglio 1878	44 08	(1)	(1)	42	1.40	0.70	—	—
10 Agosto »	64.33	(2)	(2)	60	1.40	0.80	—	—
25 » »	60.06	28.90	31,16	53	1.60	0.90	—	—
10 Settembre »	75.94	45.55	29.99	78	1.65	0.86	1.28	0.50
25 » »	144.42	98.30	46.12	128	1.72	1.01	1.47	0.64
10 Ottobre »	161.73	47.81	43.92	136	1.91	1.20	1.58	0.66
25 » »	163.93	120.68	43.25	146	1.85	1.09	1.47	0.62
10 Novembre »	117.53	81.88	35.65	130	1.90	1.12	1.56	0.70
25 » »(3)	128.88	86.78	42.10	134	2.00	1.09	1.60	0.65
10 Dicembre »(4)	126.50	95.20	41.30	110	1.86	1.10	1.55	0.60
25 » »(5)	136.40	92.10	44.30	128	1.86	1.15	1.62	0.75
10 Gennaio 1879	163.85	121.55	42.30	120	1.82	1.00	1.55	0.72
25 » »	109.85	72.45	37.40	130	1.83	1.00	1.58	0.76
10 Febbraio »(6)	132.50	94.50	38.00	128	1.93	1.04	1.61	0.79
25 » »	131.65	94.05	37 60	(7)	(7)	(7)	—	—

(1) *Il nocciolo non è ancora decisamente formato.*

(2) *Il nocciolo è già formato; ma è troppo tenero e non si può separare: quindi non si sono eseguite determinazioni separate.*

(3) *Le olive prendono un colore nerastro, e sono raggrinzate a causa delle recenti brinate.*

(4) *Quasi la totalità di queste olive è divenuta nera.*

(5) *Le olive da ora in poi sono sempre raggrinzate per le brinate e nevate, e pei forti venti di libeccio.*

(6) *Questa spedizione le olive hanno la polpa che finora tendeva al rossastro, decisamente rossa, ed hanno l'apparenza di essere mature.*

(7) *A causa dell'uragano del 23 febbraio che ha spogliato quasi completamente gli olivi dei loro frutti, non si è tenuto conto delle dimensioni; perchè appunto le olive più grosse e più mature erano state portate via dal vento.*

PROSPETTO II.

TEMPO DELLA RACCOLTA	IN 100 PARTI DI OLIVE								IN 100 PARTI DI MATERIA SECCA estratto etereo	
	POLPA fresca	NOCCIOLO	ACQUA		MATERIA SECCA		acqua	materia secca		
			della polpa	del nocciolo	polpa	nocciolo	Totale		della polpa	dei noccioli
									Gr.	Gr.
25 Luglio 1878	(1)	(1)	—	—	—	—	66.93	33.07	3.50	—
10 Agosto »	(2)	(2)	—	—	—	—	54.70	45.30	4.00	—
25 » »	47.69	52.31	27.31	17.08	20.38	35.22	44.49	55.61	15.50	2.29
10 Settembre »	62.73	37.27	49.42	10.34	13 31	26.93	59.76	40.24	21.00	2.31
25 » »	68.13	31.87	44.65	8.53	23.48	23.34	53.18	46.82	27.00	1.92
10 Ottobre »	72.85	27.15	46.97	7.20	25.88	19.95	54.17	45.83	32.50	1.68
25 » »	73 62	26.38	48.64	6.74	24.98	19.64	55.38	44.62	40.00	2.00
10 Novembre »	69.66	30.34	42 45	7.57	27.21	22.77	50.02	49.98	33,00	4.48
25 » » (3)	67.33	32.67	39 56	8.72	27.77	23.95	48.28	51.72	51.00	4.53
10 Dicembre » (4)	69.74	30.20	44.32	7 76	25.42	22.50	52.08	47.92	43.50	6.18
25 » » (5)	67.52	32.48	37.20	8.14	30.32	24.30	45.34	54.66	40.00	6.02
10 Gennaio 1879	74.18	25.82	35.88	5.78	38 30	20 03	41.67	58.33	41.50	5.73
25 » »	66.87	33.13	35.75	8.69	31.12	21.44	44.44	55.56	49.00	5.75
10 Febbraio » (6)	71.32	28.68	43.13	6.72	28.19	21.96	49.85	50.15	58.00	6.52
25 » »	71.43	28.57	41.25	7.06	30.18	21.51	48.31	51.61	64.00	5.65

(1) *Il nocciolo non è ancora decisamente formato.*—(2) *Il nocciolo è già formato; ma è troppo tenero e non si può separare: quindi non si sono eseguite determinazioni separate.* —(2) *Le olive prendono un colore nerastro, e sono raggrinzate a causa delle recenti brinate.* —(4) *Quasi la totalità di queste olive è divenuta nera.* — (5) *Le olive da ora in poi sono sempre molto raggrinzate per le brinate o le nevate, e pei forti venti di libeccio.* (6) *Questa spedizione le olive hanno la polpa che finora tendeva al rossastro, decisamente rossa; ed hanno l'apparenza di essere mature.*

PROSPETTO III.

TEMPO DELLA RACCOLTA	IN 100 PARTI DI FOGLIE DI OLIVE											
	10 Settembre	25 Settembre	10 Ottobre	25 Ottobre	10 Novembro	25 Novembre	10 Dicemare	25 Dicembre	10 Gennaro	25 Gennaro	10 Febbraro	25 Febbraro
	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.
Acqua . . .	52,83	53,63	54,12	51,32	54,50	50,95	50,10	51,80	47,70	46,80	47,00	49,80
Materia secca	47,17	46,37	45,88	48,68	45,50	49,05	49,90	48,20	52,30	53,20	53,00	50,20
Estratto etereo su 100 parti di foglie secche a + 100	7,50	7,00	8,00	10,50	5,50	8,00	7,00	7,00	6,50	7,50	7,25	9,10

Questi resultati confermano le conclusioni di De Luca e di Roussille cioè la formazione del nocciolo precedente a quella della polpa, e l'aumento progressivo del peso delle olive e della materia grassa, colla diminuzione lenta ma pure continua della quantità di acqua.

È inoltre confermato che la materia grassa si forma in posto: anzi è stato notato che l'estratto etereo delle foglie diversifica per le sue proprietà fisiche e chimiche in tutto e per tutto dall'estratto etereo dei frutti.

Quanto alla mannite, mediante trattamenti alcoolici ed eterei ripetuti sulle foglie di olivo e sulla polpa dei frutti ho potuto ottenerla in quantità piccole; però soltanto dalle foglie raccolte fra il novembre e il febbraio. In qualche caso ho potuto anche determinarla per quantità; così nel novembre ne ho trovato 1,66 per 100 gr. di foglie
dicembre » 1,36 »
febbraio » 1,50 »

Risulta quindi che si trova *quantità determinabile di mannite nelle foglie, soltanto allorchè nel frutto la materia grassa è per la maggior parte formata.*

Onde può concludersi che la mannite non ha alcuna relazione colla formazione di materia grassa; ma piuttosto sembra essere un prodotto di metamorfosi degli idrati di carbonio, la cui presenza nell'olivo si spiega quando si pensi che l'olivo appartiene alla stessa famiglia di piante del frasceno, che contiene tanta copia di mannite: e che in questo caso è di secondaria importanza per quanto costante; come in molte altre piante; p. es. nel melograno, nella cannella, nella segole cornuta, nella gramigna ecc. ecc.

R. Università di Pisa Laboratorio di Chimica Agraria.

ADOLFO LIEBEN — Relazione sull'analisi di quattro acque di Torino. (1)

Considerazioni generali. — Prima di render conto dei risultati ottenuti nell'esame delle acque conviene riassumere per sommi capi le esigenze alle quali una buona acqua potabile deve soddisfare, e quali sono le impurità, che si debbono considerare pericolose, o che rendono nn'acqua meno atta sia ad uso industriale, sia ad uso di bevanda.

Si sa che tali quistioni, fondamentali ed importantissime come sono hanno sollevato infinite discussioni: eppure bisogna riconoscere che ancora al giorno d'oggi sono tutt'altro che risolte.

Fino a 20 anni fa all'incirca si attribuiva una importanza dominante alla natura ed alla quantità dei sali inorganici sciolti nell'acqua, e si credeva che non solo l'uso dell'acqua per iscopi industriali, ma pure l'uso dell'acqua come potabile ne fosse interamente dipendente.

Si distinguevano in conseguenza le *acque dolci*, contenenti poco di sali calcici e magnesici, dalle *acque crude*, che ne contengono maggior copia, e per questa ragione non sono atte a cuocere legumi, nè a dare schiuma con sapone. Le prime si consideravano come bevanda sana, le seconde come più o meno nocive. Si determina comunemente la «durezza» dell'acqua per mezzo di soluzioni titolate di sapone e si suole considerare un'acqua potabile come cruda (dura), se mostra più di 18° (tedeschi) di durezza (cioè se contiene più di 18 parti d'ossido di calcio o quantità equivalenti di magnesia in 100,000 parti).

Ora l'importanza della durezza dell'acqua per l'uso che se ne fa per alimentare caldaie a vapore, o per la maggior parte delle applicazioni industriali, come pure per l'uso in cucina (l'acqua cruda incrosta le caldaie, — consuma, quando serve a lavare, assai più sapone producendo minor effetto dell' acqua dolce, — è poco atta alla tintura, alla concia delle pelli, ecc.), riesce evidente, e si può dir in generale che per questi usi un'acqua sarà tanto migliore, quanto più sarà pura e particolarmente quanto più sarà esente di sali calcici e magnesici.

Ma tutt'altro è il punto di vista igienico Si sa che l' organismo ha bisogno di sali calcici, e per questa ragione molti chimici e fisiologi considerano i sali calcici come elemento utile, anzi indispensabile, d' una buona acqua potabile. Alcuni autori vanno ancora più in là e combattendo l'opinione generale pretendono, come lo fa per esempio Letheby, l'acqua dura essere più salubre dell'acqua dolce. Quest'opinione assolu-

(1) *Il Municipio di Torino volendo scegliere tra quattro diversi progetti per aumentare la quantità di acqua in quella città, progetti con diversità di derivazione di uso, di percorso e di spesa, ha creduto prima di prendere qualsiasi deliberazione di fare analizzare le quattro acque che secondo quei progetti si sarebbero introdotte in Città. Ed hà incaricato separatamente i professori Lieben e Cannizzaro di questo esame. Crediamo utile di pubblicare in questa Gazzetta la relazione di questi competenti scienziati.*

tamente non mi pare sostenuta dai fatti, anzi credo che un'acqua potabile possa essere buona anche se fosse priva di sali calcici, poichè quanto di questi ne abbiamo bisogno, i cibi ce lo forniscono anche senza l'aiuto dell'acqua. I nobili nella China bevono, secondo Staunton, acqua distillata; in molte contrade si beve acqua quasi esente di sali sciolti, ovvero acqua piovana, eppure la mancanza di sali calcici non ha mai, per quanto si sappia, dato luogo ad inconvenienti. Le esperienze di Boussingault, che tendevan a dimostrare l'importanze dei sali calcici dell'acqua per gli animali che la bevono, sono state dimostrate erronee da Friedleben.

Tuttavia non si potrà ammettere nemmeno che un'acqua debba necessariamente essere insalubre solo per avere una durezza alquanto maggiore del limite sopraddetto di 18 gradi, e resta quindi a ricercare quale altro ingrediente contenuto nell'acqua possa recar danno alla salute.

In generale i sali solubili hanno un' influenza notevole sul sapore dell'acqua e sono la causa che, cambiando di domicilio e d'acqua, ce ne risentiamo spesso sotto forma di diarree o di stitichezza.

Molti medici ammettono che i sali magnesici, quando si trovano in quantità non troppo piccole, come pure i solfati, sono nocivi.

Intanto le cause predette, nella maggioranza dei casi, non produrranno effetti gravi, e certamente non valgano a spiegare la nocevolezza attribuita a molte acque.

Ora se l'acqua veramente è la cagione dell'insolubrità di certe città e di certe contrade, se è l'acqua che in certi casi spande malattie epidemiche, dobbiamo cercarne le cause in impurità del tutto differenti da quelle che producono la durezza dell'acqua e dei sali inorganici in generale.

Siamo condotti così ad esaminare se sono le *materie organiche* contenute nell'acqua, le quali esercitano un'influenza capitale sulla bontà o sulla insolubrità di esse. In generale esse si trovano in quantità assai piccole, e solo nell'acqua di certi pozzi nelle città, il cui suolo è pregno del contenuto delle cloache e dei vari detriti organici, che man mano si accumulano, le materie organiche si elevano ad una proporzione al quanto più forte. Quali siano queste materie organiche sciolte nell'acqua non si sa, e probabilmente in diverse acque non saranno sempre le medesime. Pare che siano costituite da un miscuglio di varie sostanze, parte volatili, parte fisse, e tra le quali sempre si trovano sostanze azotate. Ma qualunque sia la natura di queste sostanze, la loro azione immediata sull'organismo nella grande maggioranza dei casi non può presentare pericoli, poichè la loro quantità è minima e si trovano in soluzione diluitissima.

Astrazion fatta da casi eccezionali, un'azione perniciosa sulla salute è concepibile solo da parte di piccolissimi *esseri organizzati*, i quali, introdotti viventi nel nostro organismo insieme all'acqua bevuta, lo infestano e diventano causa di disturbi più o meno gravi.

Si ammette oggi quasi generalmente che molte malattie epidemiche si propagano per mezzo di tali esseri viventi, che sono in parte tanto piccoli da esser appena visibili al microscopio ma che ciò non ostante producono effetti disastrosissimi quando vivono e si moltiplicano a spese del nostro organismo.

Tale supposizione non involve nulla di meraviglioso. Tutti sanno come tracce di lievito (cellule viventi di «saccharomyces») riescono col tempo

a far fermentare e quindi a scomporre delle masse considerevoli di soluzioni fermentescibli e tutti conoscono gli effetti terribili prodotti dalle trichine, anche esse assai piccole relativamente ai corpi nostri, ma pur facili ad osservare ed a seguire nel loro inoltrarsi.

Assai più difficili e perciò meno sicure riescono le osservazioni sugli « schizomyceti, » propagatori probabili di malattie epidemiche i quali sono tanto piccoli che trenta mila milioni di essi (in istato secco), secondo Nâgeli, appena pesano un milligramma, e che possono trovarsi tanto nell'acqua quanto nell'aria o nel suolo.

I pericoli per la salute, ai quali le materie organiche contenute in un'acqua potabile possono dar origine, si riducono quindi in apparenza esclusivamente all'azione degli infimi esseri organizzati e viventi, i quali alle volte vi possono trovarsi. Ma una tale conchiusione, se pur si volesse fare, sarebbe prematura e probabilmente erronea.

Le materie organiche non organizzate dell'acqua, anche se fossero per natura propria del tutto innocue, possono rendere l'acqua nociva e pericolosa per la salute, perchè sono esse che servendo di alimento agli esseri viventi li mantengono in vita, mentre senza di esse in un'acqua scevra di sostanze organiche azotate i medesimi infimi funghi, cascativi dall'aria o introdottivi in qualsiasi modo, ben presto morirebbero d'inanizione. In quest'ordine d'idee un'acqua che contiene più tracce di materia organica deve ritenersi sospetta, poichè potrà in date circostanze, quando certi germi vi penetrino, diventare pericolosa per la salute, mentre in altri tempi sarà innocua. Per questo riguardo la natura delle sostanze organiche non organizzate certamente non è punto indifferente, poichè tra esse ce ne possono essere di quelle particolarmente favorevoli, oppure ostili allo sviluppo ed alla propagazione di certi funghi: ce ne possono essere di quelle che alimentando i funghi forse contribuiscono a renderli maligni, o all'incontro modificandoli man mano li trasformano in esseri innocui al nostro organismo.

Infatti è difficile dubitare che il mezzo, in cui un medesimo fungo si sviluppa e si nudrisce, non eserciti un'influenza assai importante sul carattere pernicioso o no che in seguito acquista. Ma pur troppo non siamo in grado di giudicare sul modo di comportarsi delle materie organiche dell'acqua verso i funghi, poichè non sappiamo di quali composti definiti esse sono formate, quali differenze esistono tra le materie organiche di un'acqua e quelle di un'altra. Dobbiamo dunque per ora limitarci a constatare che un'acqua, quanto più sarà carica di materie organiche (anche non organizzate), tanto più sarà sospetta e tanto più converrà evitare il suo uso per bevanda.

Tenendo conto delle considerazioni esposte e delle grandi dificoltà che presenta nello stato attuale della scienza il dosamento della materia organica, e della quasi impossibilità a riconoscere direttamente se un'acqua contiene schizomyceti o no; risulta che bisogna andar molto cauto nella scelta di un'acqua potabile destinata a provvedere una città e tener conto non solo dell'analisi chimica, ma eziandio di tutte le circostanze che nel corso dall'acqua prima che arrivi alla sua destinazione potrebbero introdurvi materie organiche e particolarmente prodotti di putrefazione, nei quali la presenza e lo sviluppo di bacteri, vibrioni o altri schizomyceti è più che probabile.

Egli è precisamente per questa ragione che conviene sempre dar la preferenza ad un'acqua di sorgente rimpetto ad un'acqua di fiume o di pozzo poco profondo, anche nel caso che l'analisi chimica non mostrasse differenza notevole tra l'una e l'altra.

Il suolo e il sottosuolo delle nostre città non viene mantenuto e non è stato mantenuto generalmente nei secoli scorsi in uno stato di nettezza perfetta, e più o meno sussiste per i pozzi poco profondi, che in città si sogliono usare, quasi sempre il pericolo d'infiltrazioni, per mezzo delle quali l'acqua sporca dei canali vi penetra ed imbratta l'acqua sotterranea. Anche i pozzi in campagna sono esposti ad infiltrazioni da parte delle acque che scolano dal terreno coltivato e che contengono materie organiche del concime. Lo stesso vale pei fiumi, i quali non solo raccolgono tali acque cariche di letame, ma vengono inoltre imbrattati colle materie fecali ed altre immondezze provenienti dalle città e dai borghi situati sul loro corso.

Sarebbe un errore il credere che le materie organiche raccolte dal fiume cessino di essere cosa nocevole, perchè diluite in un gran volume d'acqua (la quale tiene ossigeno in soluzione e sempre si trova in contatto coll'aria) verrebbero ossidate e distrutte rapidamente. Numerose esperienze istituite dalla *Rivers-Pollution-Commission* in Inghilterra, tanto benemerita per aver allargato le nostre conoscenze intorno alle acque, hanno dimostrato che il mentovato processo d'ossidazione si compie sì, ma si compisce assai lentamente. Si accelera ed assume proporzioni forti solo nel caso che l'acqua nel suo corso trapeli attraverso a strati porosi di terreno. In generale non possiamo quasi mai essere sicuri che tutta la materia organica ed organizzata che una volta si è frammescolata ad un'acqua corrente sia stata distrutta per i processi consecutivi di putrefazione e di ossidazione.

Appunto per questa ragione e perchè un'acqua una volta resta impura rimane sospetta e può essere nociva, quand'anche la maggior parte delle sue impurità organiche man mano per ossidazione o per filtrazione ne fossero state tolte o distrutte, importa assai di conoscere *la storia completa dell' acqua* di cui si vuole far uso, ed importa pure di conoscere quegli indizi che l' analisi ci può fornire e che sono atti a farci discernere una previa contaminazione.

In questo riguardo la presenza dell'*ammoniaca,* dei *nitrati* e *nitriti* (prodotti della putrefazione e dell' ossidazione delle sostanze azotate) è di molto rilievo. È bensì vero che quasi tutte le acque naturali contengono tracce di queste medesime materie provenienti direttamente o indirettamente dalla pioggia, che le toglie dall'atmosfera nel suo passaggio; ma questa piccolissima quantità che ammonta, secondo le determinazioni della *Rivers-Pollution-Commission,* in media a 0,032 p. d'azoto (1)

(1) *La cifra citata (Vedi per il modo come è dedotta:* FRANKLAND *and* ARMSTRONG, On the analysis of potable waters, Journ. of the chem. Soc., 1868, *pag.* 106*) risulta da esperienze eseguite in Inghilterra. In altri paesi la cifra corrispondente potrà risultare un po' differente. Intanto siccome questa cifra non può mai essere altro che una approssimazione, l'errore che si commette usandola fuori d'Inghilterra non può essere di molto rilievo.*

(sotto forma d' ammoniaca, nitrati e nitriti) per 100,000 p. d' acqua, si può diffalcare, da quella trovata in un'acqua, e l'eccesso d'azoto che rimane ci dà allora la misura della previa contaminazione dell' acqua con corpi organici azotati.

L'importanza dunqne che attribuiamo alla quantità di nitrati, nitriti e d'ammoniaca contenuta in un'acqua non sta nell'azione di questi composti sull'organismo, anzi quest'azione sarà in generale nulla; ma la loro presenza è importante come sintomo che ci permette di conchiudere, che l'acqua che li contiene nel suo corso è stata contaminata con materie organiche azotate. Ora, siccome non sappiamo se l' ossidazione e distruzione (ossia mineralizzazione) di queste sostanze si è compiuta totalmente, nè se il medesimo grado di mineralizzazione mostrato dall'acqua nel momento dell'analisi verrà sempre ed in tutti i tempi raggiunto, una tale acqua rimarrà tanto più sospettata, quanto più nitrati, nitriti ed ammoniaca contiene, cioè quanto più forte è stata la previa contaminazione.

Credo utile avvertire in quest'occasione che anche la determinazione dei *cloruri* in certi casi, e particolarmente quando si tratta dell' acqua d'un pozzo di città, può fornire un indizio importante di contaminazione recente o antica con urina, poichè questo liquore è relativamente ricco di cloruro di sodio, mentre l'acqua di sorgente in generale ne contiene assai poco. (Le acque naturali non imbrattate sogliono contenere in Inghilterra in 100,000 p. d' acqua 1 p., in Isvizzera 0,2 p. di cloro sotto forma di cloruro di sodio). Fa d'uopo però non dimenticare che il cloruro di sodio é un corpo molto sparso in natura, e quindi conviene ricercare accuratamente, nel caso che se ne trovasse una proporzione forte, quale ne possa essere stata la provenienza nell' acqua. È quasi inutile dire che il cloruro di sodio se non nuoce al sapore e se non ha il significato di sintomo d'una contaminazione dell'acqua con urina, non è altrimenti nocevole.

In modo simile come il cloruro di sodio anche il *solfato potassico*, quando se ne trova una proporzione forte, può esser indizio d'una contaminazione dell'acqua con urina.

Dalle considerazioni testè fatte si rileva quanto sia sempre utile tener conto della natura geologica e chimica del suolo, donde un' acqua proviene, poichè la presenza di certi elementi in un' acqua può avere un significato assai differente, secondo che viene cagionata dalla natura della roccia donde l'acqua scaturisce, oppure da contaminazioni estranee subite dall'acqua nel suo corso.

Riassamendo l'esposizione precedente, risulta che la natura e quantità dei sali inorganici sciolti nell'acqua, e particolarmente di quei componenti che producono la durezza, è importantissima per le numerose applicazioni che dell' acqua si fanno, sia in cucina, sia per lavare, sia per alimentare caldaie a vapore, sia per altri usi industriali; che ha pure importanza per l'uso dell'acqua come bevanda, che un'acqua dolce sarà preferibile ad un'acqua cruda, e tanto più preferibile quanto più sarà pura.

Tuttavia le piccole differenze di composizione relative ai sali inorganici che osserviamo nell'analisi di molte acque potabili non hanno dal punto di vista igienico quell' importanza decisiva che prima si è voluto

attribuire loro. Anche un'acqua dura, purchè sia buona e sana per tutti gli altri riguardi, potrà nella maggioranza dei casi esser bevuta senza inconveniente.

Tra le materie organiche contenute nell'acqua sono gli infimi esseri organizzati e viventi, da parte dei quali si intravvede la possibilità d'un'azione perniciosa sul nostro organismo, e che possono essere propagatori di contagi e di epidemie.

Le materie organiche azotate, anche non organizzate, sono nocive principalmente perchè permettono e favoriscono lo sviluppo di bacteri ed altri schizomyceti nell'acqua.

I nitrati, nitriti e l'ammoniaca, quando se ne trovano più tracce nell'acqua, hanno l'importanza di sintomo che l'acqua previamente è stata contaminata con materie organiche azotate, e quindi rendono l'acqua sospetta, poichè non si riesce a procurarsi la certezza dell'ossidazione, distruzione o della rimozione totale dell'elemento nocevole.

Anche forti proporzioni di cloruri e solfati saranno in molti casi indizi d'una previa contaminazione dell'acqua.

Chiaramente si vede quanto sono imperfette le nostre cognizioni intorno alla salubrità o al nocumento dell'acqua potabile. Certamente *non tutti* gli infimi esseri organizzati viventi nell'acqua recano danno alla salute, e *non tutte* le materie organiche indistintamente sono nocive o son atte a favorire lo sviluppo di infimi funghi maligni. Ma non avendo per ora criteri sicuri per distinguere il nocevole dall'innocuo, vale meglio spingere la prudenza al di là di quanto in avvenire forse si riconoscerà strettamente necessario, anzichè mancar di precauzione col pretesto di ammettere solo quello che è stato rigorosamente dimostrato.

In tale stato di cose non possiamo maravigliarci di incontrare scienziati i quali, appoggiandosi sul fatto che certi bacteri, vibrioni, ecc., possono delle volte penetrare nel nostro stomaco (per esempio col formaggio vecchio) senza portar danno alla salute, ne conchiudono che questi esseri sono sempre innocui, quando per via dello stomaco vengono introdotti nel nostro organismo. Tale è l'opinione del chiarissimo botanico Nägeli, il quale conseguentemente nega che l'acqua, per imbrattata che sia, possa mai essere nociva alla salute o essere spargitrice di contagi e di epidemie.

Pur troppo i dati che la statistica ci fornisce intorno alla propagazione del cholera, del tifo e di altre malattie epidemiche per mezzo dell'acqua, mancano di quella sicurezza e precisione che esclude ogni dubbio. Tuttavia i casi, nei quali gli abitanti d'una città o di parte d'una città, che si provvedono della medesima acqua, vengono visitati da una epidemia, che non compare nei vicini, i quali d'altra acqua si servono, sono troppo numerosi per ritenerli coincidenze fortuite.

Si ha potuto fare l'osservazione in tutte le città, le quali prima si servirono d'acqua di pozzi ordinari ed in seguito si sono procurate una buon'acqua per mezzo d'acquedotti, essersi migliorato lo stato sanitario in modo evidente e la mortalità essere diminuita (1).

(1) *Dopo l' introduzione di buon'acqua e d' una canalizzazione la*

Ricordiamci pure come dai tempi più remoti fino ai giorni nostri, presso tutti i popoli arrivati ad un corto grado di civiltà, si è data una cura straordinaria onde provvedere le città di acqua salubre ad esclusione dei pozzi, la cui acqua sempre parve sospetta. Non solo i Romani, gli acquedotti dei quali vengono ammirati da tanti secoli, ma pure i Greci, i Cartaginesi, i Persi, gli Egiziani, i Chinesi hanno costruito acquedotti nel tempo antico. E nel tempo moderno, quanto più i popoli progrediscono in civiltà, tanto più tornano a questi antichi esempi e le loro città gareggiano nella cura a procurarsi acqua salubre ed abbondante.

È egli credibile che tutto ciò sia risultato di prevenzione e di capriccio? Possiamo presumere che pregiudizi non fondati si conservino per migliaia d'anni, si ritrovino presso tutti i popoli e acquistino più forza col progresso della civiltà? E meno ancora potremo ammettere tale possibilità nel caso dell' acqua, ove si tratta non solo di serbare una credenza, ma di spendere milioni o ide tradurre in fatto quell'idea che Nägeli considera un mero pregiudizio.

Nägeli spiega il fatto delle tante premure e tante spese impiegate a provvedere le città di buon' acqua ammettendo che il miglior sapore di essa in paragone dell' acqua dei pozzi ne sia stato il vero motivo. Ma questa spiegazione è del tutto inammissibile. Tutti sanno che un'acqua impura, come suol essere quella dei pozzi di città, spesso offre un buon sapore, appena differente da quello di un'acqua igienicamente eccellente, e di più che quel che chiamiamo buon sapore dell'acqua dipende in gran parte dall'abitudine. Quando siamo avvezzi a bere una certa acqua (della quale vogliamo solo supporre che non sia nauseante) troviamo generalmente cattive tutte le altre acque, che nel sapore se ne distinguono, anche se meglio corrispondessero alle esigenze igieniche. E se poi siamo costretti a cambiare di domicilio e d'acqua, troviamo per lo più l'acqua di cattivo sapore dapprincipio, finchè nuovamente ne abbiamo preso l'abitudine. Certamente non si spenderebbero milioni per soddisfare un gusto, che secondo l'assuefazione è differente per ciascuno.

Nello stato attuale delle nostre cognizioni intorno agli elementi nocevoli che possono trovarsi nell'acqua, dovremo chiedere nell' interesse tanto della salute quanto pure delle applicazioni domestiche ed industriali, che l' acqua destinata a provvedere una città soddisfaccia alle seguenti esigenze:

1° Deve essere limpida, incolora, inodora e grata al sapore.

2° Deve essere dolce e particolarmente non contenere molto di sali

mortalità è scesa in Cardiff da 33,2 a 22,6, in Merthyr da 33,2 a 26,2, in Newport da 31,8 a 21,6 per mille.

Nella Mibank-prigione a Londra la mortalità è scesa da 69,82 a 4,19 per mille, il tifo, la diarrea, la dissenteria sono scomparsi, dacchè si è abbandonato l'uso di bere l'acqua imbrattaia del Tamigi e che invece si usa l' acqua di un pozzo artesiano di Trafalgar-square. (V. Fischer, Das Trinkwasser, seine Beschaffenheit, Unterschuhung und Reinigung. *Annover* 1873, *p.* 12-14).

A Vienna il tifo è quasi scomparso, dacchè la città è stata provvista d'acqua eccellente per mezzo d'un acquedotto.

magnesici e di solfati. Sarà conveniente che la durezza non oltrepassi 18 gradi (cioè 18 p. d' ossido di calcio o quantità equivalenti di magnesio in 100,000 p.).

Il residuo totale dell'evaporamento d'un litro di acqua non deve pesare molto al di là di 0,5 gr.

3° Deve contenere non più di tracce di materie organiche e particolarmente di materie organiche azotate. Un litro d'acqua non deve contenere all'incirca più di 5 milligr. di carbonio e 1 milligr. d' azoto sotto forma di materia organica, nè scolorare più di circa 8 milligr. di permanganato potassico.

Esposta per qualche tempo alla temperatura di estate in vasi coperti, non deve entrare in putrefazione.

4° Deve contenere non più di tracce d' ammoniaca, di nitriti e nitrati. La quantità d'azoto contenuto sotto questa forma in un'acqua naturale pura non suole andare al di là di 0,00032 gr. per litro, e 0,005 gr. per litro segna forse il punto massimo, al quale un'acqua, buona in tutti gli altri riguardi, sarà ancora tollerabile.

5° La storia dell'acqua durante tutto il suo corso dalla sorgente fino al luogo del consumo deve essere conosciuta e deve dare la guarentigia che l'acqua si è conservata pura, e particolarmente che non è stata contaminata con letame, contenuto di cloache, rifiuto di fabbriche e acque sospette in generale.

6° La temperatura dell' acqua deve rimanere approssimativamente costante durante tutto l'anno, e quindi non scostarsi più di pochi gradi dalla temperatura media dell' anno.

Difatti la costanza della temperatura è una prova che l'acqua sorge da profondità notevoli e quindi c'è una grandissima probabilità che sarà esente di materie organiche. È per questa ragione che sorgenti e pozzi profondi sono sempre preferibili ad altre acque. Quanto meno dista l'acqua dalla superficie, e quanto più direttamete penetra nel pozzo (locchè avrà luogo per i pozzi poco profondi) e si mescola all'acqua primitiva, tanto più la rende impura e tanto più si vedrà salire la temperatura in estate ed abbassarsi in inverno.

È quasi inutile aggiungere che le cifre sopraindicate come valori limiti per le proporzioni di sostanze inorganiche o organiche, che in un'acqua possono essere contenute non sono che approssimative. Esse sono dedotte da un gran numero di analisi eseguite su acque eccellenti da una parte, e su acque reputate cattive dall'altra, e vanno sensibilmente d'accordo con quelle proposte da varie Commissioni in Inghiltersa, Parigi, Vienna, Brusselle, ecc.

Un' acqua che corrisponde in generale alle esigenze esposte potrà alle volte essere buona, anche se oltrepassa un poco uno dei valori limiti; ma se l'oltrepassa di molto, o se oltrepassa non un solo, ma parecchi valori limiti, ci sarà una forte probabilità una tale acqua essere cattiva.

Analisi delle acque. — Le analisi seguenti delle quattro acque mandate dal Municipio di Torino vennero eseguite colla massima cura dal Dr. *I. Kachler* in questo laboratorio.

Le acque arrivarono a Vienna in due casse, ciascuna contenente otto bocce di vetro d' una capacità di 6 litri. Le bocce piene d' acqua erano chiuse per mezzo di turaccioli di sughero ricoperti di cappe di caoutchouc, avvolte con spago e finalmente suggellate con D. V. Le quattro sorta d'acqua erano designate per mezzo di tratti di lima fatti sulle bocce in segno di $-$, $=$, $\equiv$, $\times$, in modo che sempre quattro bocce portavano il medesimo segno e quindi contenevano la medesima sorte d'acqua.

Non c'era aggiunta nessuna indicazione intorne alla provenienza delle acque, se fossero acque di sorgente, di fiume, ecc.

Dopo qualche riposo, lo scarso sedimento (1) essendosi depositato, tutte quattro le acque si mostrarono completamente limpide, incolore (in strati spessi azzurro-verdastri), inodore e grate al gusto (cioè senza sapore particolare). La reazione ne era debolissimamente acida.

Si dovette rinunziare a far l'analisi dei gas sciolti nell'acqua, poichè tali analisi si possono fare accuratamente solo sul luogo stesso ove l'acqua si raccoglie, oppure su un'acqua raccolta recentissimamente e conserva in vasi ermeticamente chiusi. Dopo un lasso di tempo alquanto lungo e dopo che l'acqua ha subito un lungo trasporto, la probabilità, che un contraccambio tra i gas sciolti e l'aria ambiente si sia compiuta almeno parzialmente, è troppo grande per poter accordare importanza alla determinazione dei gas sciolti. D'altronde nell'immensa maggioranza dei casi questi dosamenti non sono di molto rilievo.

L'analisi qualitativa delle acque ci mostrò la presenza dei soliti componenti inorganici delle acque naturali. I risultati dell' analisi quantitativa si trovano consegnati nella tavole qui annesse, le quali danno luogo ad alcuni commenti ed osservazioni, nelle quali tratteremo non solo delle acque in questione, ma per quanto può offrir interesse pure dei metodi d'analisi applicati o applicabili.

Tavola I. Questa tavola riassume i risultati ottenuti pei dosamenti quantitativi dei componenti inorganici delle acque analizzate.

I procedimenti adoperati essendo conosciuti, non occorre entrare in dettagli a proposito di essi. Solo le determinazioni dell'acido nitrico e nitroso (contenuto sotto forma di sali) danno luogo a difficoltà, e fa d'uopo quindi discorrere dei metodi usati allo scopo.

La ricerca qualitativa dell'*acido nitroso* venne fatta per mezzo d'acido solforico e d'una soluzione amidata di ioduro di zinco, tanto nelle acque primitive direttamente, quanto in quelle concentrate per evaporamento fino ad un decimo del loro volume. Ecco i risultati osservati:

(1) *Vedi l'esame dei sedimenti in seguito.*

	ACQUA COL SEGNO			
	—	=	≡	×
Saggio fatto direttamente	Coloramento turchino debolissimo (diventa intenso coll' aggiunta di zinco, locchè prova la presenza dell'acido nitrico.)	Coloramento turchino forte	Coloramento turchino forte	Coloramento turchino debole
Saggio fatto sull'acqua concentrata fino a $1/10$ del volume primitivo	Coloramento turchino debole (diventa assai forte coll' aggiunta di zinco.)	Coloramento turchino forte	Coloramento turchino forte	Coloramento turchino forte

Il dosamento quantitativo dell'acido nitroso venne eseguito trattando le acque a temperatura ordinaria con una soluzione assai diluita di permanganato potassico e con acido solforico.

Per le acque designate con — e con × si trovò una proporzione tanto tenue d'acido nitroso, che si dovette rinunziare alla determinazione diretta, e far il dosamento sulle acque prima svaporate fino ad un decimo del volume primitivo.

Per le acque = e ≡ si potè dosare l'acido nitroso tanto direttamente nelle acque primitive, quanto nelle medesime acque concentrate fino al decimo del volume primitivo; ambedue i modi di operare si accordarono nelle conclusioni.

I risultati ottenuti sono registrati nella tavola I.

Intanto convien notare due cause d' errori inerenti a questo procedimento:

1ª La soluzione titolata di permanganato potassico viene forse consumata non esclusivamente dall' acido nitroso, ma pure dalle sostanze organiche dell'acqua.

2ª Potrebbe darsi che una parte dei nitrati (quando nell'acqua se ne trovano) venga ridotta allo stato di nitriti durante l'evaporamento, forse per l' azione delle sostanze organiche, e così diventi causa di trovar troppo acido nitroso.

In quanto ad 1) Tiemann asserisce, dietro esperienze fatte in proposito, che nelle condizioni dell'esperienza e segnatamente alla temperatura di 15-25° le sostanze organiche non hanno influenza sensibile sul risultato. Tuttavia rimane una causa d' incertezza, poichè resta pur sempre immaginabile che alle volte possano essere contenute nell'acqua sostanze organiche tanto ossidabili quanto l'acido nitroso.

In quanto alla causa d' errore possibile mentovata sotto 2), essa è facile ad evitare ogni qualvolta la proporzione d'acido nitroso è abbastanza forte da permetterne la determinazione diretta nell'acqua primitiva, che non ha subito concentramento. Nei casi in questione il concentramento per due delle acque era inevitabile, perchè la tenue quantità di acido nitroso presente ne rendeva impraticabile la determinazione nell'acqua non concentrata.

Il dosamento dell'*acido nitrico* venne fatto nell'acqua primitiva, non concentrata, per mezzo d'acido solforico e d'una soluzione titolata d'indaco secondo il metodo di Marx-Trommsdorf. Siccome oltre l'acido nitrico anche l' acido nitroso esercita un' azione ossidante sull' indaco e viene calcolato come se fosse acido nitrico, conviene diffalcare, secondo Tiemann, per 1 p. di N_2O_3 (trovato col metodo sopra indicato) 0,473 p. N_2O_5 dalla quantità totale di N_2O_5 trovata.

Ecco i risultati ottenuti:

IN 100,000 P. D'ACQUA	ACQUA COL SEGNO			
	—	=	≡	×
Quantità di N_2O_5 direttamente trovata	0,822	0,3288	0,2192	0,1644
Quantità di N_2O_5 da diffalcarsi, quale correzione pel N_2O_3	0,0161	0,0564	0,0529	0,0316
Quantità di N_2O_5 corretta (qual si trova in Tav. 1)	0,8059	0,2725	0,1663	0,1328

Il metodo adoperato inchiude una causa d' errore, che tende a far trovar troppo poco d'acido nitrico. Difatti l'acido nitrico (e nitroso) messo in libertà dall'acido solforico, ossida non solo la soluzione titolata d'indaco, ma può venir consumato in parte dalle sostanze organiche dell'acqua. Quanto più di queste vi si trovano, tanto meno sicuri saranno i risultati.

Nei casi di cui si tratta quest'errore non è di molto rilievo, perchè le acque analizzate contengono assai poco di sostanze organiche.

Conviene ancora notare che gli errori eventualmente commessi nella valutazione dell'acido nitroso influiscono sull'esattezza dei risultati calcolati per l' acido nitrico, cioè sulle cifre iscritte nell' ultima riga dello specchio soprastante, mentre le cifre iscritte nella prima riga ne sono indipendenti.

La ricerca qualitativa dell' *ammoniaca* venne fatta precipitando le acque con soda caustica e carbonato sodico, decantando il liquido chiaro

e limpido dal precipitato, ed osservando se l'aggiunta del reattivo di Nessler vi produce alcun colorameuto. Il risultato riuscì negativo per tutte quattro le acque.

Tavola II. In questa tavola gli elementi elettre-positivi ed elettro-negativi, il cui dosamento è stato fatto, sono stati riuniti sotto forma di quei sali, l'esistenza dei quali nell'acqua pare la più probabile. Si fece uso per questi calcoli delle indicazioni di Bunsen.

I carbonati di calcio e di magnesio sono registrati nella tavola come semplici carbonati (invece di bicarbonati), onde lasciar scorgere la somma dei sali inorganici, che costituiscono il residuo dell'evaporazione. La quantità d'acido carbonico equivalente ai carbonati (richiesta pei bicarbonati) vi è registrata separatamente qual acido carbonico mezzo-combinato. Le cifre nella tavola, che indicano la quantità d'acido carbonico libero, sciolto nell'acqua, evidentemente non possono pretendere che loro si attribuisca un valore serio. Vale per l'acido carbonico libero come per l'ossigeno e l'azoto quel che è stato detto più sopra intorno alla sconvenienza di dosare i gas sciolti in un'acqua che è stata raccolta molto tempo prima e che ha subito un lungo trasporto.

Tavola III. Questa tavola indica le quantità di residuo che le acque analizzate lasciano all'evaporamento. Le determinazioni furono eseguite evaporando un litro di ciascun'acqua in una capsula pesata di platino. Si pesò prima il residuo disseccato a 100°, poi disseccato a 180° (onde fargli abbandonare più completamente l'acqua di cristallizzazione); in seguito si calcinò il residuo, lo si umettò con carbonato ammonico e lo si dissecco di nuovo a 180°, ripetenendo queste operazioni per quanto possibile fino a costanza di peso. La differenza fra questa pesata e quella fatta prima della calcinazione è registrata nella tavola come « perdita di peso per la calcinazione. » Questa perdita di peso proviene principalmente dalla distruzione delle sostanze organiche, e quindi soleva venire considerata prima, e da molti viene considerata ancor oggi, come una misura discretamente esatta della loro quantità.

Tale conclusione però, se alle volte è vera, certamente altre volte è erronea. Per convincersene basta enumerare le cause d'errore inerenti ad un tal procedimento applicato al dosamento delle sostanze organiche.

Una parte di esse può volatilizzarsi già durante l'evaporamento e quindi non si manifesta più nella perdita alla calcinazione.

Dall'altra parte non tutta la materia organica viene sempre distrutta per la calcinazione, anzi può venire parzialmente trasformata in cianuri o cianati.

Dall'azione del carbone organico i solfati presenti possono in parte venir ridotti allo stato di solfuri.

I nitriti e nitrati, se nel residuo se ne trovano, sono scomposti dal calore e si trasformano in carbonati pel trattamento del residuo calcinato col carbonato d'ammonio.

I sali ammoniacali, se ce ne sono, vengono scacciati.

La silice può reagire sui carbonati presenti, ed il silicato formato in seguito non si trasforma più in carbonato.

Se vi è cloruro di magnesio questo sale sarà parzialmente scomposto durante l'evaporamento e dopo la calcinazione verrà in parte trasformato in carbonato.

Alcuni sali nel residuo calcinato possono essere intaccati dal carbonato ammonico e cambiar di peso in conseguenza d'una parziale scomposizione.

I cloruri alcalini si volatilizzano man mano, quando la calcinazione viene continuata per qualche tempo, e danno luogo ad una perdita del tutto indipendente dalle materie organiche.

Qualche volta la calcinazione, seguita da ripetuti trattamenti con carbonato ammonico, oppure soluzione d'acido carbonico, invece d'una perdita di peso dà luogo anzi ad un leggiero aumento. Si osserva in questi casi come il residuo, invece d'arrivare a peso costante, cresce un poco di peso dopo ogni trattamento con carbonato d'ammonio.

Questo fatto è stato prima osservato da Frankland ed Armstrong e si è verificato pure nella calcinazione del residuo dell'acqua designata con ≡, come si rileva dalla tavola III.

Conchiudiamo da questo sunto di cause d'errore, che la perdita di peso alla calcinazione non può fornire mai una misura esatta, ed in moltissimi casi nemmeno una misura approssimativa della quantità di sostanze organiche nell'acqua. Le induzioni, che se vorrebbero fare, possono acquistare un certo valore solo in casi speciali o quando vengono corroborate da altre prove.

L'annerimento più o meno forte che si osserva durante la calcinazione è un indizio qualitativo della presenza di più o meno sostanze organiche non volatili, ed offrendo qualche interesse per questo riguardo è stato menzionato nella tavola.

Tavola IV. Questa tavola è distinta a rendere possibile il paragone tra la somma dei sali inorganici, quale si calcola dalle singole determinazioni delle basi e degli acidi e quale nella tavola II è messo in evidenza, — col peso del residuo totale calcinato, poi trattato con carbonato ammonico disseccato a 180°, come lo si rileva dalla tavola III.

A questo scopo si è calcolata per ogni acqua la quantità di carbonato calcico equivalente al nitrato e nitrito, che figurano nella tavola II, e la si è aggiunta al carbonato calcico, mentre vennero tolte le cifre pel nitrato e nitrito. Con questa modificazione necessaria onde rendere comparabile la somma dei sali col peso del residuo calcinato, i risultati ottenuti in modo tanto differente si accordano abbastanza bene. Una coincidenza assoluta non è da aspettarsi per le ragioni già svolte parlando delle svariate cause che hanno influenza sul peso del residuo calcinato (V. osservazioni intorno alla tav. III). Inoltre è da notarsi che il solfato calcico ritiene pertinacemente nell'acqua persino alla temperatura di 180°, ed è questa probabilmente la causa, per cui nelle acque relativamente ricche di solfato calcico, cioè = e ≡, il residuo calcinato, poscia umettato con carbonato ammonico e disseccato a 180° venne trovato un po' più pesante della somma dei sali inorganici anidri.

Tavola V. Questa tavola fornisce un controllo sommario per l'esattezza dei dosamenti fatti dei corpi basici. A questo scopo un litro di ogni acqua venne svaporato con un'aggiunta d'acido solforico più che sufficiente per trasformare tutti i sali in solfati, e poscia si pesò il residuo leggermente calcinato. Il peso così trovato, nella tavola è messo a paragonne di quello calcolato per mezzo dei singoli dosamenti prima fatti.

Come si vede l'accordo è assai soddisfacente.

Tavola VI. Questa tavola indica i gradi di durezza per le quattro acque, calcolati mediante i dosamenti precedenti, ed inoltre quelli sperimentalmente determinati direttamente per mezzo d'una soluzione titolata di sapone. S'intende qui per grado il grado tedesco uguale ad 1 p. d'ossido di calcio o una quantità equivalente di magnesia in 100,000 p. d'acqua.

Le cifre iscritte nella prima riga orizzontale della tavola (durezza totale) vennero ottenute, calcolando la quantità d'ossido di calcio, corrispondente alla quantità totale di calcio contenuto sotto forma di vari composti in 100,000 p. di acqua, tale quale risulta dalle operazioni analitiche sopra citate, ed aggiungendovi ancora tanto ossido di calcio quanto equivale alla totalità del magnesio trovato.

La durezza permanente è stata calcolata tenendo conto soltanto del solfato calcico trovato nelle acque, mentre le piccole quantità di calcio probabilmente contenutovi sotto forma di nitrato o nitrito vennero trascurate.

La durezza temporaria è la differenza tra la durezza totale e quella permanente.

Finalmente la quarta riga della tavola indica i gradi di durezza totale determinati direttamente per mezzo d' una soluzione titolata di sapone. Se questo procedimento fosse esatto, le cifre ottenute dovrebbero coincidere con quelle iscritte nella prima riga. Intanto l' accordo non è che approssimativo per tre delle acque, mentre per la quarta acqua (designata con ≡), c' è un disaccordo manifesto. Non c' è dubbio che i risultati dell'analisi quantitativa, che hanno trovato la loro espressione nella prima riga della tavola, sono assai più sicuri di quelli ottenuti col procedimento a sapone, il quale nel paragonare acque di diversa natura, dure e dolci, ricche di calcio oppur di magnesio, cariche oppur prive di solfato calcico, facilmente induce in errore.

La medesima osservazione intorno alla fallacia delle determinazioni di durezza fatte colla soluzione di sapone è stata fatta da molti chimici, per esempio da Schneider, Langhans, Wagner, Gräger, Reichardt, ecc.

Tavola VII. Questa tavola è destinata a dare un'idea di quanto ammontano le materie organiche contenute nelle quattro acque sotto esame. La prima riga indica, conformemente alla tavola III, la perdita di peso che il residuo dell'acqua disseccato a 180° ha subito per la calcinazione seguita d'un trattamento con carbonato ammonico e nuovo disseccamento a 180°.

La seconda riga della tavola fa vedere le quantità di permanganato potassico consumato dall'ossidazione delle sostanze organiche contenute in 100,000 parti d'acqua, adoperando il procedimento di Schulze, cioè facendo agire all'ebollizione la soluzione diluita di permanganato potassico sull'acqua resa alcalina, e poscia terminando l'operazione in liquore acidulato alla temperatura di circa 60°. Siccome non solo le materie organiche, ma pure l'acido nitroso agisce sul permanganato da sostanza riducente, bisogna correggere a questo riguardo i risultati ottenuti, giovandosi della determinazione prima fatta dall'acido nitroso. Le cifre della tavola sono corrette da questo errore.

Convien notare ancora che le quattro acque in questione contenevano tanto poco di sostanze organiche, che non fu possibile sottomet-

terle tali quali al saggio, anzi era necessario concentrarle prima ad un decimo del volume primitivo e determinare il potere riducente servendosi di quest'acqua concentrata.

Riesce evidente che il procedimento al permanganato potassico non può indicarci la quantità di materia organica sciolta nell'acqua, ma ce ne indica solo il potere riducente, ossia la quantità d'ossigeno richiesta per l'ossidazione. Le cifre che esprimono queste quantità sono poste nella terza riga della tavola.

Finalmente la quarta riga della tavola ci mostra che tutte quattro le acque non esercitano nessuna azione riducente su una soluzione alcalina di nitrato d'argento nell'iposolfito sodico (Metodo di Fleck per dosare le materie organiche dell'acqua).

La determinazione delle materie organiche dell'acqua essendo molto importante, conviene fermarci alquanto sui risultati ottenuti e discutere brevemente i varî metodi che sogliono venir adoperati per lo stesso scopo.

Il primo metodo, quello della calcinazione, è già stato esaminato a proposito della tavola III, ed allora è stato messo in evidenza che moltissime cause indipendenti dalla quantità delle materie organiche vi esercitano influenza, tanto che questo modo di valutazione può alle volte condurre a risultati completamente falsi. In ogni caso il risultato così ottenuto può acquistare valore solo quando viene corroborato da altre prove.

Il procedimento al permanganato potassico, come sopra è stato detto, non ci informa intorno alla quantità di materia organica sciolta nell'acqua. Diffatti ci sono sostanze organiche, le quali nelle condizioni dell'esperienza non vengono ossidate che molto incompletamente, ci sono altre che vengono ossidate, ma che richiedono, secondo la loro natura, per lo stesso peso di sostanza, quantità assai differenti di permanganato. Da ciò risulta con evidenza che i tentativi spesso fatti di calcolare la quantità di sostanza organica, moltiplicando per un fattore costante la quantità d'ossigeno consumata, mancano d'ogni base ragionevole.

Ciò non ostante le indicazioni fornite da questo metodo hanno un valore considerevole. C'è qualche ragione per credere che i composti (d'altronde pochi) tanto stabili da resistere all'azione del permanganato non hanno nemmeno una forte tendenza a scomporsi, ad entrare in putrefazione o fermentazione, oppure a favorire lo sviluppo di bacteri, vibrioni ecc. Ammettendo quest'ipotesi plausibile, il permanganato potassico ci fornirebbe una misura accettabile per il contaminamento dell'acqua con sostanze organiche, e per lo meno non vi sfuggirebbero quelle che più particolarmente si considerano nocevoli. Il fatto sta che le acque limpide ed incolore, ma contaminate col contenuto di cloache o con altri detriti organici, consumano assai più permanganato potassico delle acque pure, cavate da pozzi profondi o sorgenti montanesche, e quindi a buon diritto si ritengone sospette le acque, la cui storia è ignota, ma che riducono molto permanganato potassico (1). Un vantaggio particolare; che

(1) *Una conclusione meno sfavorevole sarà ammissibile solo nel caso in cui si conosca la natura della sostanza organica che riduce il permanganato e che c'è ragione da credere sia essa innocua. Frankland ed Armstrong suggeriscono che ciò possa avvenire per acque di color leggermente giallognolo, la cui materia organica trae origine dalla torba.*

offre questo metodo in paragone della maggior parte degli altri metodi destinati a dosare o far apprezzre la quantità delle sostanze organiche nell'acqua, sta in ciò che in generale si può far il saggio direttamente sull'acqua tale quale, senza aver bisogno di svaporamento precedente. Lo svaporamento facilmente può far perdere una parte delle sostanze organiche, sia perchè si volatilizzano assieme ai vapori d'acqua, sia perchè si scompongono a caldo e danno prodotti volatili. Nel caso in questione le acque esaminate si mostravano tanto povere di sostanze organiche, che si dovette rinunziare al vantaggio prelodato ed adoperare acqua concentrata fino al decimo del volume primitivo.

Comparando i risultati così ottenuti con quelli che si desumono dalla perdita di peso alla calcinazione, si constata un accordo sufficiente, cioè le acque, i cui residui alla calcinazione hanno mostrato l'annerimento più forte e hanno perduto più di peso, hanno pure consumato le quantità relativamente più grandi (ma pur sempre assai piccole) di permanganato.

I due metodi si accordano dunque per farci concludere che le acque designate con = e ≡ sono quasi esenti di materie organiche, e che quelle designate con — e × ne contengono pochissimo.

Il terzo metodo, che venne adoperato, è atto, secondo il suo autore, Fleck, a farci discernere se l'acqua contiene sostanze organiche facilmente scomponibili, e quindi nocive Difatti la soluzione di permanganato alla temperatura dell'ebollizione ossida la maggior parte delle sostanze organiche in generale. Ora Fleck crede di aver trovato nella soluzione argentica alcalina da lui impiegata un reattivo, che agisce solo su un ciclo assai più limitato di sostanze organiche, e sarebbero precisamente quelle la cui presenza nell'acqua è nociva.

Quest'asserzione parmi aver bisogno d'una dimostrazione più rigorosa e più ampia di quanto fin'ora dall'autore è stata fornita: ma, checchè ne sia, il fatto che le quattro acque esaminate non hanno nessuna azione sul liquore di Fleck è certamente una prova di più che esse non sono contaminate con materie organiche in un modo che desti apprensione.

Possiamo conchiudere dai risultati ottenuti, applicando tre procedimenti differenti, che rispetto a contaminamento con sostanze organiche tutte quattro le acque sono buone, tanto che non occorre più sottometterle ad altre prove in proposito.

Non voglio però lasciar quest'argomento dei metodi adoperabili per determinare o apprezzare la quantità di sostanze organiche nell'acqua senza far menzione del metodo di Frankland ed Armstrong, il quale in Inghilterra viene molto usato.

Ho accennato più sopra che riguardo all'imperfezione delle nostre nozioni attuali sulla natura delle sostanze organiche dell'acqua e sulla loro nocevolezza, che certo non è eguale per tutte, siamo costretti a rigettare tutte le acque che ne contengono proporzioni notevoli. Ora invece di fare ipotesi intorno al fatto, se le sostanze riducenti la soluzione argentica siano particolarmente nocive o no, se in generale vi esiste una relazione tra l'ossidabilità delle sostanze organiche e la loro nocevolezza, è evidentemente assai più razionale determinare il totale delle sostanze

organiche presenti, oppure, in mancanza d'un metodo atto a questo scopo, dosare tutto quanto il carbonio e l' azoto, che sotto forma di varii composti organici sono contenuti in una data quantità d'acqua.

Ecco precisamente quel che Frankland ed Armstrong si propongono. Per arrrivare allo scopo evaporano l'acqua addizionata d'acido solforoso e calcinano il residuo con cromato piombico ed ossido di rame in un apparecchio privo d'aria I gas svolti consistono in anidride carbonica, azoto e ossido d'azoto, di cui i volumi vengono determinati.

Bisogna riconoscere eccellente il principio di questo metodo per lo meno fino a tanto che arriveremo a conoscere ed a dosare quelle tali tra le sostanze organiche che rendono un' acqua insalubre; il procedimento poi è elegante, ma tuttavia dà luogo a gravi dubbi, che sarà utile qui menzionare:

1. È molto probabile che una parte delle sostanze organiche dell'aqua sfugga al dosamento, e ciò vale tanto per i composti organici volatili che nell'acqua dapprincipio sono cotenuti, quanto per quelli che potrebbero, formarsi durante lo svaporamento (Basta rammentare che l'acqua distillata contiene sempre materie organiche).

2. Le quantità di carbonio ed azoto contenute nelle acque potabili sogliono essere tanto piccole, che si avvicinano alquanto ai limiti d'errore dell'esperienza.

3. L'evaporazione dell'acqua con acido solforoso, per mezzo del quale, secondo Frankland ed Armstrong tutto l'acido nitrico dei nitrati dell'acqua viene espulso, può facilmente dar luogo, secondo Wanklyn, Chapman e Smith, ad errori notevoli, poichè da un lato riesce difficile scacciare completamente l'acido nitrico, e dall'altro facilmente si forma dell'acido solforico libero, il quale scompone le materie organiche a 100°.

Risulta da queste considerazioni che il metodo di Frankland ed Armstrong ha bisogno d'ulteriori perfezionamenti, e che attualmente il procedimento al permanganato potassico, per imperfetto che sia, è pur quello che ci fornisce le informazioni più utili intorno alle impurità organiche dell'acqua.

Fra i numerosi altri metodi proposti pel dosamento delle sostanze organiche nell'acqua, quello di Wanklyn, Chapman e Smith fondato sulla trasformazione intera o parziale dell'azoto organico in ammoniaca, è uno dei più interessanti; ma non è stato ancora tanto studiato, nè tanto applicato all'analisi delle acque, da poter rimpiazzare con vantaggio i procedimenti sopra i descritti.

Esame dei sedimenti. Abbiamo già menzionato in principio che dopo qualche tempo di riposo si poterono osservare tenui sedimenti nelle bocce arrivate piene delle acque analizzate. Si tolse con precauzione l'acqua limpida soprastante per mezzo d'un sifone, e poscia agitando la boccia se ne fece uscir il deposito insieme all'acqua rimastavi.

Questi sedimenti, particolarmente scarsi per le acque — e × mostrarono un colore bruno rossastro più o meno scuro; erano solubili per la maggior parte nell'acido cloridrico, ed erano formati principalmente dagli idrossidi alluminico e ferrico, da silice e da quanto pare da tracce d'argilla. Nel sedimento dell'acqua — si rinvenne pure del carbonato calcico.

Onde poter esaminare *al microscopio* quanto più di sedimento possibile, si appiccò con un po' di stearina un anello di vetro (pezzo di tubo), smerigliato alle estremità, sulla lastra portaoggetti del microscopio e vi si introdussero 3-4 c.c. dell'acqua da esaminare col suo sedimento sospesovi. Indi si evaporò l' acqua nel vuoto a temperatura ordinaria fin quasi a secchezza, si tolse l'anello di vetro ormai inutile, ed avendo ricoperto il residuo ancora umido colla solita lastrina sottile di vetro lo si osservò al microscopio con un ingrossamento da 900 a 1200.

Acqua —

Si osservò una massa bruna amorfa con cristalli e granelli trasparenti sparsivi. Inoltre si notarono qua e là fibre e filamenti vegetali ed alcune cellule di funghi.

Acqua =

Massa amorfa rosso-bruna con cristalli incolori sparsivi. Vi si trovarono scarsamente qualche filamento vegetale e granelli di polline.

Acqua ≡

Massa rosso-bruna chiara con bei cristalli interposti. Inoltre qualche cellula granulata.

Acqua ×

In una massa amorfa di color bruno chiaro si rinvennero le corazze di silice di varie diatomacee (gallionella, navicula, pinnularia, ecc.) insieme ad alcuni frammenti vegetali come cellule dell' epidermide, filamenti vegetali, granelli di polline, cellule di funghi, ecc

Non si poterono osservare esseri viventi nè altra cosa sospetta in nessuno dei quattro residui esaminati. Le diatomace (nell'acqua ×) costituiscono, secondo Cohn, un buon sintomo, poichè un'acqua che le contiene deve essere esente di prodotti azotati di scomposizione.

Tavola VIII. In questa tavola tutti i principali risultati delle varie esperienze eseguite colle quattro acque sono riuniti e vengono comparati coi valori limiti, dei quali si è parlato alla fine dell' introduzione (Vedi considerazioni generali) e che sono stati stabiliti da parecchie Commissioni.

Dall'ispezione della tavola si rileva che *tutte quattro le acque sono buone* e possono essere raccomandate come acque potabili.

Tuttavia ci sono differenze notevoli tra esse. L'acqua — per il suo contenuto di calcio o magnesio è molto vicino al limite, e la quantità di nitrati che contiene, per quanto inferiore al limite ammesso, pur non è del tutto insignificante. Le acque = e ≡ contengono solfati in proporzioni che arrivano al limite o anche lo passano, mentre il contenuto di calcio e magnesio vi si avvicina molto.

Volende scegliere quale delle acque sia *la migliore*, non esiteremo a riconoscere come tale l' acqua ×, la quale per tutti singoli suoi componenti resta notevolmente al disotto dei limiti.

L'ultima riga della tavola VIII richiede una spiegazione. Ho rilevato nell'introduzione a questo rapporto l'importanza dei nitrati, nitriti e dell'ammoniaca, che in un'acqua si trovano, e come dalla loro presenza in più tracce si può conchiudere ad una previa contaminazione con materie organiche azotate. Frankland ed Armstrong hanno introdotto l' uso di calcolare dalla quantità d'azoto in questa farma trovato l'importo della

previa contaminazione; e di misurarla indicando la quantità d'acqua filtrata dei canali di Londra « London sewage », che contiene la medesima quantità d'azoto in istato di combinazione. Si suppone dunque che i nitrati, nitriti e l' ammoniaca, trovati nell' acqua, abbiamo tratto origine dalla mineralizzazione successiva (effetto finale della putrefazione ed ossidazione) di materia organica azotata, che è venuta a contaminar l'acqua nel suo corso e si indica la quantità di « London sewage » contenute altrettanto d'azoto, quindi equivalente alla previa contaminazione dell'acqua.

Si eseguisce il calcolo diffalcando dall'azoto, sotto forma di nitrati, nitriti ed ammoniaca in 100,000 p. d'acqua rinvenuto 0,032 p. d'azoto, che sono contenute persino nelle acque pure (Vedi l'introduzione) e si moltiplica il resto con 10,000; il prodotto rapresenta la quantità di « London sewage » contenente la medesima quantità d' azoto. Difatti 10,000 p. di « London sewage » filtrato contengono, secondo numerose analisi, in media 1 p. d'azoto sotto forma di composti azotati.

Nella colonna dei valori limiti è stata posta la cifra di 5000, perchè secondo la « Rivers-pollution-commission » inglese un'acqua sarà ancora tollerabile, se contiene in 100,000 p. il residuo azotato mineralizzato di 5000 p. di « London sewage. »

Tavola IX. Questa tavola riassume un certo numero di analisi fatte di diverse acque, e permette fino ad un certo punto di compararle colle analisi testè fatte delle quattro acque di Torino. Per non occupar troppo spazio abbiamo accolto nella tavola stessa solo l' analisi dell' acqua X. Vi si scorge facilmente che quest'acqua è una delle migliori tra le enumerate e che si avvicina alquanto nella sua composizione alle acque, di cui la città di Vienna è stata provveduta, e che occupano le tre colonne verticali seguenti alla colonna X.

Pur troppo le analisi qui citate, ed in generale le tante analisi di acque eseguite sono state fatte da diversi chimici e da punti di vista assai differenti. Ove per mezzo di calcoli si potevano rendere comparabili i risultati, i calcoli per le analisi qui registrate sono stati fatti. Ma molti dati importanti, particolarmente quelli relativi alle sostanze organiche. ai nitrati, nitriti ed all'ammoniaca mancano in molti casi, forse perchè l'analizzatore non le credeva necessarie per lo scopo che si prefiggeva. Di più i metodi adoperati per certi dosamenti sono molto differenti, e quindi una parte delle differenze che si osservano possono risultare non già dall'effettiva diversità delle acque, ma solo dalle diversità dei procedimenti usati nell'analisi. Ciò vale non solo per i componenti, il cui dosamento, come quello delle sostanze organiche o dell'acido nitrico, presentò particolari difficoltà, ma eziandio per la determinazione dalla durezza, che da taluni viene calcolata per mezzo dei risultati dell' analisi quantitativa, da altri viene fatta adoperando o l'uno o l'altro dei procedimenti volumetrici conosciuti, che sono fondati sull'uso d'una soluzione titolata di sapone. Ora i risultati così per diversa via ottenuti non vanno sempre d'accordo per la stessa acqua, e quindi non sono comparabili, se si riferiscono ad acque differenti.

Siccome per molte delle acque enumerate nella tavola IX e particolarmente per l'acqua dell'acquedotto di Vienna mancano le indicazioni

intorno al permanganato potassico consumato dalle sostanze organiche, come pure intorno ai nitrati e nitriti contenutivi, il Dr. Kachler ha fatto oppositamente queste determinazioni sull'acqua (proveniente dall'acquedotto) che scorga nella fontana della « Währingerstrasse » a Vienna, onde completare il paragone tra le quattro acque di Torino e l'acqua di Vienna. I risultati da lui ottenuti sono consegnati nella tavola X.

Tavola X. Questa tavola serve di supplimento alla tavola IX e mette in confronto i risultati di alcuni saggi interessanti fatti comparativamente sulle quattro acque di Torino e sull'acqua dell'acquedotto di Vienna, raccolta alla fontana pubblica della « Währingerstrasse » I saggi si riferiscono alla quantità di permanganato potassico consumato dalle sostanze organiche delle acque,—all'azione del liquore argentico di Fleck,—alle quantità di nitrati, nitriti e d'ammoniaca riscontrate nelle acque, ed alla previa contaminazione organica espressa in « London sewage » che da queste determinazioni secondo Frankland venne calcolata (Vedi per questo calcolo le annotazioni relative nella tavola VIII).

TAVOLA III. (1)

PEL 100,000 P. D'ACQUA	ACQUA COL SEGNO			
	—	=	≡	X
Residuo disseccato a 100°	33,84	35,52	36,84	23,94
Residuo disseccato a 180°	33,76	33,94	35,12	23,26
Residuo calcinato, trattato con carbonato ammonico e nuovamente disseccato a 180°	32,30	34,12	35,14	20,29
Perdita di peso per la calcinazione (sostanza organica)	1,36	negativa - 0,18	0	2,97
Annerimento osservato alla calcinazione	annerimento discreto	annerimento assai debole	nessun annerimento	annerimento forte

(1) *Per ragioni tipografiche e per non lasciare inutilmente dello spazio vuoto abbiamo fatto inserire qui la tavola III.* La Redazione

TAVOLA I.

100,000 P. D'ACQUA CONTENGONO GRAMMI	ACQUA COL SEGNO			
	—	=	≡	X
Na contenutovi da cloruro	0,2755	0,5673	0,2901	0,1843
Na_2O Ossido di sodio	0,6470	1,4101	0,5475	0,7207
K_2O Ossido di potassio	0	tracce	0	tracce
NH_3 Ammoniaca	0	0	0	0
CaO Ossido di calcio	10,8500	8,4750	11,2900	4,9900
MgO Ossido di magnesio	4,6708	4,2635	3,0850	3,6310
$Al_2O_3+Fe_2O_3$ Ossido d'alluminio ed ossido di ferro	0,0600	0,0800	0,0750	0,0850
SiO_2 Acido silico anidro	1,3650	1,4300	0,5400	1,1450
P_2O_5 Acido fosforico anidro	tracce	0	tracce	0
SO_3 Acido solforico anidro	0,9612	8,9752	12,6593	1,3184
Cl Cloro	0,4253	0,8757	0,4477	0,2845
N_2O_3 Acido nitroso anidro	0,0362	0,1192	0,1119	0,0668
N_2O_5 Acido nitrico anidro	0,8059	0,2724	0,1663	0,1328
CO_2 Acido carbonico anidro	29,3419	16,1836	12,5238	15,6813
H_2S Idrogeno solforato	0	0	0	0

TAVOLA II.

100,000 P. D'ACQUA CONTENGONO, SECONDO I CALCOLI FATTI, GRAMMI	ACQUA COL SEGNO			
	—	=	≡	X
$NaCl$ Cloruro di sodio	0,7008	1,4430	0,7378	0,4688
Na_2SO_4 Solfato di sodio	1,4818	3,2296	1,2539	1,6506
$Ca(NO_2)_2$ Nitrito di calcio	0,0629	0,2070	0,1943	0,1160
$Ca(NO_3)_2$ Nitrato di calcio	1,2237	0,4155	0,2525	0,2016
$CaSO_4$ Solfato di calcio	0,2149	12,1647	20,3199	0,6602
$CaCO_3$ Carbonato di calcio	18,4232	5,7770	4,9185	8,2148
$MgCO_3$ Carbonato di magnesio	9,8087	8,9533	6,4785	7,6251
$Al_2O_3+Fe_2O_3$ Ossido d'alluminio ed ossido di ferro	0,0600	0,0800	0,0750	0,0850
$Si\,O_2$ Acido silicico anidro	1,3650	1,4300	0,5400	1,1450
SOMMA dei composti inorganici non volatili	33,3410	33,7001	34,7704	20,1671
CO_2 Acido carbonico anidro mezzo combinato	13,2441	7,2317	5,5576	7,6086
CO_2 Acido carbonico anidro libero	2,8537	1,7202	1,4086	0,4641

TAVOLA IV.

PEL 100,000 P. D'ACQUA	ACQUA COL SEGNO			
	--	=	≡	X
Na Cl Cloruro di sodio	0,7008	1,4430	0,7378	0,4688
Na_2 SO_4 Solfato ci sodio	1,4818	3,2296	1,2539	1,6506
Ca SO_4 Solfato di calcio	0,2149	12,1647	20,3199	0,6602
Ca CO_3 Carbonato di calcio	19,2170	6,1893	5,2196	8,4255
Mg CO_3 Carbonato di magnesio	9,8087	8,9533	6,4785	7,6251
Al_2 O_3 + Fe_2 O_2 Ossido d'alluminio e di ferro	0,0600	0,0800	0,0750	0,0850
Si O_2 Acido silicico anidro	1,3650	1,4300	0,5400	1,1450
Somma dei sali calcolata dalle singole determinazioni	32,8482	33,4899	34,6247	20,0602
Residuo calcinato disseccato a 180° (V. Tav. III.)	32,30	34,12	35,14	20,29

TAVOLA V.

QUANTITA' DEI SOLFATI CALCOLATA PER 1000 P. D'ACQUA	ACQUA COL SEGNO			
	—	=	≡	X
Na_2SO_4 Solfato di sodio	0,0233	0,0498	0,0215	0,0222
$CaSO_4$ Solfato di calcio	0,2635	0,2058	0,2742	0,1212
$MgSO_4$ Solfato di magnesio	0,1401	0,1279	0,0926	0,1089
$Al_2O_3+Fe_2O_3$ Ossido d'alluminio e di ferro	0,0006	0,0008	0,0007	0,0008
$Si\ O_2$ Ossido silicico anidro	0,0137	0,0143	0,0054	0,0115
Somma calcolata per mezzo delle singole determinazioni	0,4412	0,3986	0,3944	0,2646
Peso sperimentalmente trovato, svaporando un litro d'acqua con acido solforico.	0,4412	0,3958	0,3959	0,2634

TAVOLA VI.

PER 100,000 P. D' ACQUA	ACQUA COL SEGNO			
	—	=	≡	X
Durezza totale, espressa in gradi, calcolata	17,39	14,44	15,61	10,07
Durezza permanente, espressa in gradi, calcolata	0,08	5,01	8,37	0,27
Durezza temporanea, espressa in gradi, calcolata.	17,31	9,43	7,24	9,80
Durezza totale, espressa in gradi trovata colla soluzione di sapone	17,8	14,1	9,0	10,9

TAVOLA VII.

PER 100,000 P. D' ACQUA	ACQUA COL SEGNO			
	—	=	≡	X
Perdita di peso per la calcinazione (sostanza organica) V. TAV. III	1,46	—	—	2,97
Quantità richiesta di permanganato potassico	0,33	0,17	0,08	0,52
Ossigeno consumato	0;083	0,042	0,021	0,131
Riduzione del liquore argentico alcalino di Fleck	0	0	0	0

TAVOLA VIII.

Per 100,000 p. d'acqua	Valori limiti	Acqua col segno			
		—	=	≡	X
CaO Ossido di calcio	12-13	10,85	8,47	11,29	4,99
MgO Ossido di magnesio	4,0	4,67	4,26	8,08	3,63
SO_3 Acido solforico anidro	8-10	0,95	8,97	12,66	1,32
Cl Cloro	2-3	0,42	0,87	0,45	0,28
N_2O_5 Acido nitrico anidro	0,5-1,5	0,80	0,27	0,16	0,13
N_2O_3 Acido nitroso anidro	0-tracce	0,03	0,12	0 11	0,06
NH_3 Ammoniaca	0-tracce	0	0	0	0
Residuo totale disseccato a 180°	50,0	33,76	33,94	35,12	23,26
Durezza totale espressa in gradi	18-20°	17,39	14,44	15,61	10,07
Quantità consumata di permanganato potassico	0,6-1,0	0,33	0,17	0,08	0,52
Previa contaminazione calcolata espressa in *London sewage*	5000	1902	825	523	270

100,000 P. D'ACQUA CONTENGONO	Acqua di Torino designata con ×	Kaiserbrunnen uns, delle sorgenti principali dell'acquedo.to viennese — Schneider	Acquedotto di Vienna serbatoio — Habermann Weidel	Acqua da Pottschach per l'acquedotto di Vienna — Godeffroy	Pozzo della Alser-caserma a Vienna — Schneider
K_2O Ossido di potassio	tracce	0,06	tracce	tracce	22,7 da solfati
Na_2O Ossido di sodio	0,72	0,21	0,63	0,17	
CaO Ossido di calcio	4,99	0,09	7,44	5,64	27,1
MgO Ossido di magnesio	3,66	0,88	1,16	2,04	7,7
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$ Ossido d'alluminio e di ferro	0,08	tracce	tracce	Al_2O_3-0,03 Fe_2O_3-tracce	—
SiO_2 Acido silicico anidro	1,14	0,18	0,23	0,02	—
P_2O_5 Acido fosforico anidro	0	—	0	0,05	—
SO_3 Acido solforico anidro	1,32	0,60	1,25	1,55	11,9
Cl Cloro	0,28	0,09	0,11	0,02	11,8
N_2O_3 Acido nitroso anidro	0,06	—	sfuggono al dosamento	—	—
N_2O_5 Acido nitroso anidro	0,13	—		—	32,0
CO_2 Acido carbonico anidro	15,68	13,89	13,74	17,25	—
NH_3 Ammoniaca	0	0	sfugge al dosomento	0	—
Dureza totale espressa in gradi	10,07	7,3	8,6	8,49	38,0
CO_2 combinato	15,22	11,01	13,65	11,87	—
CO_2 libero	0,46	2,88	0,09	5,38	—
Residuo calcinato disseccato a 180°	20,29	13,45	17,65	15,79	113,2
Sostanza organica determinata per la calcinazione	2,97	0,42	1,35	0,57	—
Quantità consumata di permanganato potassico	0,52	—	—	—	—

IX

Danubio presso Vienna 1863 — Schneider	Acquedotto di Berlino — Tiemann	Pozzo nel Thiergarten a Berlino — Tiemann	Pozzo Leibnitzstrasse 1 a Hannover — Fischer	Acquedotto di Grenoble — Gueymard	Senna presso Parigi — Deville	Pozzo artesiano di Grenelle a Parigi — Payen	Hampstead Waterwork a Londra — Mitchell
0,15	0,24	5,05	—	—	0,26	2,86	2,53
0,34	2,34	4,68	—	0,1	0,99	—	16,21
7,07	6,38	22,62	29,78	10,1	10,34	3,81	5,67
1,92	—	1,51	2,[illegible]2	1,0	0,80	0,66	—
0,11	0,3	—	tracce	0,2	0,20	—	tracce
0,68	1,3	0,8	—		2,44	0,57	0,41
—	—	—	tracce	—	—	—	0,39
2,35	—	26,20	11,84	2,1	1,82	0,55	9,75
0,23	2,48	5,32	4,97	0,2	0,74	0,52	15,66
—	tracce	tracce	3,80	—	—	—	—
0,04	—	5,62	1,51	—	—	—	—
—	—	—	—	—	7,46	4,44	6,94
0,27	0,004	—	3,4	—	—	—	—
9,0	6,17	25,12	33,2	11,1	11,3	5,0	—
5,59			—	7,9	—	—	—
—	4,8	11,1	—	—	1620 CC	150 C' C'	—
18,27	15,52	65,12	—	21,6	25,44	14,3	—
2,08	5,20	11,4	—	—	—	0,26	0,6
—	1,47	1,48	1,25	—	—	—	—

TAVOLA X.

Per 100,000 p. d'acqua	Acqua dell'acquedotto di Vienna raccolta a Waehringerstrasse il 10 febbraio 1879	Acqua col segno			
		—	=	≡	X
N_2O_3 Acido nitroso anidro	0,0358	0,0362	0,1192	0,1119	0,0668
N_2O_5 Acido nitrico anidro	0,1509	0,8059	0,2724	0,1663	0,1328
NH_3 Ammoniaca	0	0	0	0	0
Quantità di permanganato potassico consumato dalle sostanze organiche	0,2499	0,33	0,17	0,08	0,52
Ossigeno consumato dalle sostanze organiche	0,0624	0,083	0,042	0,021	0,131
Riduzione del liquore argentico alcalino di Fleck	0	0	0	0	0
Previa contaminazione calcolata espressa in *London sewage*	203	1902	825	523	270

Conclusione. Ho fatto vedere nell'introduzione a questo rapporto che fa d'uopo, nella scelta d'un'acqua destinata a provvedere una città, tener contro di molte circostanze, anchè oltre l'analisi chimica, — che le acque provenienti da sorgenti nelle montagne o da pozzi profondi sono preferibili alle acque di fiumi, anche nel caso che la composizione chimica fosse la medesima, — che la storia dell'acqua durante tutto il suo corso deve essere conosciuta, ecc., ecc.

Limitandomi intanto ai soli risultati della analisi, arrivo alla conclusione, già prima accennata nelle annotazioni a tavola VIII, che *le quattro acque analizzate sono buone tanto per uso di bevanda, quanto per gli usi domestici ed industriali, e che l'acqua designata con × è la migliore fra esse.*

Vienna, 3 agosto 1879.

STANISLAO CANNIZZARO — Relazione sull'analisi di quattro acque di Torino.

L'essersi negato di fare alle sorgenti medesime delle acque potabili gli studi che io chiesi di fare, ha reso inutile tutto il lungo lavoro analitico fatto e mi ha impedito di poter ora dare sulla potabilità delle quattro acque un giudizio sicuro.

Conviene che insista su questo ultimo punto. I risultati ottenuti in questo Istituto chimico dalle analisi intraprese delle quattro acque, e l'accurato esame dei molteplici studi fatti in questi ultimi anni sulle acque potabili mi avevano dimostrato non solo la convenienza, ma altresì a necessità di fare un esame accurato delle acque da giudicare alle sorgenti, al doppio fine di compire le analisi e di interpretarne i risultati.

Dopo ciò che è stato scritto e provato in questi ultimi anni, io non poteva dare grande valore ai risultati ottenuti nella determinazione delle materie organiche di acque, che erano state raccolte da più mesi.

In questa difficilissima ricerca, io mi proponeva di applicare vari metodi contemporaneamente, al fine di chiarire (più che è possibile) non solo la quantità, ma altresì la natura e la provenienza delle materie organiche, e di evitare gli equivoci ai quali ciascun metodo, impiegato isolatamente, può condurre.

Io volevo applicare contemporaneamente il processo del Dr. Frankland e del Dr. Armstrong e quello per ossidazione col permanganato potassico, *quale però è stato modificato* dal *signor Tidy e descritto nel Journal of the Chemical Society-Gennaro* 1879.

Or l'uno e l'altro dei due metodi richiedono che l' operatore agisca sull'acqua appena attinta alla sorgente medesima.

Inoltre dalla pregevole Relazione dell' illustre chimico prof. Lieben, la quale precede la esposizione delle analisi fatte nel laboratorio di Vienna dal Dr. Kachler, puossi imparare che la presenza di alcune materie (co-

me i cloruri, i fosfati, i nitrati e le materie organiche medesime) dà luogo a giudizi diversi, secondochè se ne dimostra l' una piuttosto che l' altra provenienza.

Or nel caso particolare delle analisi delle acque intraprese in questo Istituto, essendosi riscontrato, nelle une, quantità di nitrati non consuete nelle ottime acque potabili con tracce sensibili di fosfati e dosi non trascurabili di cloruri, ed in quella che parrebbe migliore, per il poco residuo e pei pochi nitrati, quantità rilevante di materia organica, tanto che il residuo calcinato annerisce; io non poteva pronunziare un giudizio senza nuove indagini fatte alle sorgenti medesime. E non poteva neppure fare congetture probabili, ignorando sin anche se le acque sieno di pozzo, di fiume, o di lago, ecc.

Aggiungo che gli ultimi studi fatti sulle acque potabili mi imponevano l'obbligo di esaminare coll'aiuto di naturalisti gli organismi che vivono nelle acque che debbono essere giudicate. Parmi aver detto abbastanza per persuadere:

1. Che non fu una indiscreta curiosità di penetrare i misteri del Municipio di Torino quella che spinse me ed il mio aiuto Dr. Mauro a chiedere di compire le analisi delle quattro acque recandoci alle sorgenti;

2. Che non avendo potuto ciò fare pel rifiuto del Municipio di Torino, io non posso pronunziare, sulla potabilità delle quattro acque a me invitate, il giudizio che mi si chiede.

Comunico ora per soddisfare la domanda di cotesto Municipio i risultati delle analisi, fatte in questo Istituto colla mia cooperazione, dal Dr. Mauro, il quale da più tempo ha rivolto i suoi studi al tema intricatissimo delle acque potabili ed ha, insieme al prof. Sormani, scritto sull'argomento una stessa memoria, che sarà pubblicata nel Giornale d'Igiene di Milano.

Questi risultati, nel Quadro annesso, sono diposti in modo da poter essere immediatamente comparati con le tavole I e III annesse alla Relazione del prof. Lieben, le quali contengono tutti i risultati analitici ottenuti dal Fr. Kachler. Come facilmente si rileva i risultati delle analisi fatte in questo Istituto coincidono con quelli ottenuti nel laboratorio di Vienna nei limiti degli errori invitabili, tranne che in poche cose.

Ora indicherò queste piccole differenze e la spiegazione di esse.

1° Il Dr. Mauro qui non trovò, in nessuna delle quattro acque, acido nitroso; il Dr. Kachler invece ne trovò sensibili quantità.

La spiegazione di questa differenza trovasi nel testo medesimo della Relazione di Lieben, il quale non tace le cause di errori che sono inevitabili nel procedimento adoperato a Vienna per dosare l'acido nitroso.

Il Dr. Mauro volle evitare queste cause di errori, attenendosi scrupolosamente alle speciali avvertenze fatte dal signor Hermann Kaemmerer in una importante Memoria « *Sul modo di scoprire l' acido nitroso nelle acque* » insierita nel » Journal für Praktische Chemie » e nel « Moniteur scientifique. Quesneville, giugno 1875 : « e così trovò che acido nitroso non preesiste in nessuna delle quattro acque.

2. Il Dr. Mauro qui trovò quantità di acido nitrico, nelle due acque in cui potè determinarlo con esattezza, maggiori di quelle ottenute dal dottore Kachler.

La Relazione del prof. Lieben spiega la cagione anche di questa differenza; poichè ivi dice che il *metodo adoperato* per determinare l'acido nitrico *inchiude una causa d' errore che tende a far trovare troppo poco di acido nitrico.* Non ostante che nei casi, di cui si tratta, quest'errore non sia di molto rilievo, pure il dottore Mauro volle evitarlo ed adoperò perciò il metodo di Schultz, modificato da Tiemann.

Si proponeva applicarlo nuovamente alle due acque segnate = e ×, quando sarebbe andato alle sorgenti per procurarsi nuove e fresche quantità d'acque.

3. Al dottore Kachler sfuggì nell'acqua segnata × la presenza dei fosfati, che il dottore Mauro trovò. Quest'ultimo si proponeva in mia compagnia non solo di riverificare se la presenza dei fosfati fosse costante, ma altresì di determinarne la quantità e la provenienza, attingendo una grande quantità d'acqua alle sorgenti ed esaminandolo le rocce da cui scaturisce e su cui scorre. *Esame di grande importanza* nel giudizio da fare sopra acque potabili, poichè i chimici igienisti riguardano come *sospette* tutte le acque contenenti anche tracce di fosfati, specialmente se in compagnia di cloruri e di nitrati, come era il caso in tre delle acque esaminate.

Riguardo alla conclusione da trarre dalle analisi *incomplete* delle quattro acque, io per le ragioni sopra espresse e per quelle svolte nella pregevole Relazione del prof. Lieben e riassunte nel primo periodo della sua conclusione non oso esprimere alcun giudizio, neppure colle riserve del Lieben, sulla potabilità delle quattro acque.

Nelle due segnate — ≡ la quantità di acido nitrico eccede troppo il *minimum* gr.0,13 indicato dalla *Rivers-Pollution-Commission* per poterle giudicare ottime, senza prima escludere, con un accurato esame fatto alle sorgenti, il sospetto di *contaminazione*, tanto più che questo sospetto è rinforzato dalla non lieve dose di cloruri e della presenza di fosfatti.

L'acqua segnata = avrebbe il vantaggio di non contenere fosfati ed ha dato anche indizi di non contenere materia organica fissa; ma, senza ripetere le esperienze sopra acqua di fresco estratta e senza altri studi sulle sorgenti, io non oso pronunziare un giudizio sulla sua bontà.

L'acqua segnata × ha il vantaggio di lasciare poco residuo, ossia di contenere poche materie minerali e poco acido nitrico, come le migliori acque potabili; ma contiene tracce sensibili di fosfati e notevoli quantità di materia organica, tanto che il residuo annerisce fortemente colla calcinazione. Non può perciò giudicarsi come potabile, prima di dimostrare la provenienza e la innocuità di tale materia organica.

Sulle quali cose non si può emettere alcuna opinione senza un accurato esame, in stagioni diverse, della sorgente e del corso dell'acqua e degli organismi che di preferenza vi vivono.

Analisi di quattro acque potabili del municipiu di Torino

100,000 P. D'ACQUA CONTENGONO GRAMMI DI	ACQUA DISTINTA COL SEGNO			
	—	=	≡	X
Ossido di sodio (Na_2O) . . .	0,58	2,25	0,64	0,86 (2)
Ossido di potassio (K_2O). . .	0	tracce	0	tracce
Ammoniaca (NH_3)	0	0	0	0
Ossido di calcio (CaO). . . .	10,74	8,54	11,20	5,09
Ossido di magnesio (MgO) . .	4,94	4,18	2,78	3,74
Anidride silicica (SiO_2). . . .	1,66	1,70	0,45	0,85
Anidride fosforica (Ph_2O_5) . .	tracce	0	tracce	tracce
Anidride solforica (SO_3) . . .	0,91	9,21	12,53	0,63
Cloro (Cl)	0,45	0,94	0,44	0,33
Anidride nitrosa (N_2O_3) . . .	0	0	0	0
Anidride nitrica (N_2O_5) . . .	0,98	0,172(1)	0,27	0,035(1)
Anidride carbonica (CO_2) . .	28,00	17,34	13,20	16,36
Idrogeno solforato (H_2S) . . .	0	0	0	0
Residuo fisso a 100°	34,49	34,84	38,26	23,81
Residuo fisso a 180°.	31,49	34,24	34,30	23,24
Perdita al fuoco (materia organica?)	1,60	0	0,10	2,81
Annerimento osservato colla calcinazione	nessuno	nessuno	leggerissimo	forte

Non si sono determinate le materie organiche non avendo potuto applicare i metodi esatti che avrebbero richiesto alcune esperienze alle sorgenti, che non poterono farsi.

(1) *Mancò la sufficiente quantità d'acqua per verificare l' esattezza di questa quantità.*

(2) *L'acqua X conteneva carbonati alcalini tanto che perduto l'eccesso di anidride carbonica collo svaporamento dava reazione alcalina alla carta di curcuma, il che è di accordo col rapporto tra l'alcali e i radicali alogeni.*

A. NACCARI ED S. PAGLIANI. — Sull'assordimento dei gas nei liquidi ed in particolare sulla legge di Henry.

(Dagli *Atti della R. Accademia di* Torino, vol. XV)

Gli autori da un'accurata discussione delle note esperienze sull'assorbimento dei gas nei liquidi fatte da Bunsen, da Khanikoff e Louguinine, da Setschenw e da Roscoe e Dittmar deducono:

1°. Che per le pressioni superiori ad un'atmosfera fino a quattro atmosfere circa ed anche per le pressioni di poco inferiori a 760 mm. è accertato che il gas carbonico (contrariamente alle deduzioni di Khanikoff e Lougninine) segue la legge di Henry quando viene assorbito dall'acqua;

2°. Che per pressioni inferiori a un'atmosfera mancano quasi interamente le esperienze dirette;

3°. Che i gas, i quali vengono in misura considerevole assorbiti nell'acqua, si scostano tanto più dalla legge di Henry, quanto più le pressioni sono piccole, e ciò è forse contrario a quanto comunemente sarebbesi preveduto.

Queste due ultime conclusioni condussero gli autori a fare alcune esperienze sul gas carbonico e sull'acqua per pressioni inferiori ad un'atmosfera, udoperando l'apparecchio di Bunsen. Da otto serie di esperienze fatte ad una temperatura variabile tra i 17 e i 27 gradi ed a pressioni comprese fra m.m. 257,7 e m.m. 633,6, gli autori deducono che anche in queste condizioni si verifica con molta approssimazione la legge di Henry. Il coefficiente di assorbimento dell'acido carbonico nell'acqua, entro i limiti 17 e 27° di temperatura dedotto dalle esperienze degli autori si può rappresentare con la formola:

$$\alpha = 1{,}5062 - 0{,}036511t + 0{,}0002917t^2$$

che si scosta alquanto da quella di Bunsen, relativa però all'intervallo di temperatura da 0 a 20°.

In conferma della loro formola gli autori riferiscono nella tabella seguente i valori osservati ed i calcolati, i quali sono tutti ridotti nella ipotesi che si verifica la legge di Henry, alla pressione di 760 m.m.

t	α osservato	α calcolato	t	α osservato	α calcolato
15,97	0,996	0,997	21,14	0,854	0,864
16,26	0,987	0,990	21,81	0,866	0,849
16,31	0,994	0,988	22,39	0,839	0,835
17,14	0,963	0,966	22,94	0,829	0,822
17,26	0,965	0,963	23,31	0,825	0,814
17,68	0,951	0,952	23,35	0,818	0,813
17,73	0,948	0,951	23,43	0,826	0,811
17,91	0,950	0,946	23,72	0,808	0,804
18,18	0,937	0,939	23,87	0,806	0,801
18,39	0,940	0,933	24,54	0,781	0,786
18,81	0,927	0,923	24,99	0,780	0,776
19,03	0,914	0,917	25,41	0,762	0,767
19,12	0,914	0,915	26,19	0,763	0,750
20,11	0,887	0,890	26,91	0,734	0,735
20,27	0,881	0,886	27,11	0,732	0,731
20,55	0,871	0,879	27,18	0,728	0,729
20,64	0,868	0,877			

Delle materie ulmiche che si ottengono dagli zuccheri per l'azione degli acidi;

di FAUSTO SESTINI.

---

1. Facendo bollire una soluzione di zucchero fortemente acidulata si depone una materia ficccosa bruna, che studiata prima da Boullay e da Malaguti (1836), poi da Stein (1841) e da Mulder (1840-42) viene descritta dagli autori come un insieme di *piccole pagliette brune o nere* (1) insolubili nell' acqua e negli acidi. Si aggiunge che quando l' ebollizione avviene a contatto dell' aria si produce un poco di acido formico; che la materia ulmica si forma anche fuori del contatto dell'aria, e che l' ammoniaca discioglie l'acido ulmico lasciando *qualche volta « una certa quantità di una sostanza insolubile* nera (ulmina), nella quale d'altra *parte si trasforma* con un ebollizione prolungata » (2). Si ritiene poi che l'ulmina abbia uguale composizione chimica dell'acido ulmico, e si crede che se ne formi tanto di meno quanto più bassa è la temperatura del liquido nel quale si produce.

2. L' analisi elementare dei prodotti, ulmici ottenuti dallo zucchero di canna ha dato risultamenti punto concordanti: Boullay e Malaguti vi trovarono da 56,7 a 57,4 % di carbonio (antico peso atomico) e 4,7 e 4,8 % d'idrogeno ; Stein da 64,2 a 64,8 % di carbonio e 4,6 a 4,8 % d'idrogeno ; Mulder , che analizzò ulmina ed acido ulmico separati e mescolati insieme, da 64,0 a 65,3 di carbonio e da 4,3 a 4,5 d'idrogeno. Altre materie ulmiche provenienti dall' alterazione del legno e della torba contengono quantità ancora maggiori di carbonio, e si mostrano affatto differenti da quelle derivate dagli zuccheri per proporzioni non trascurabile di azoto.

I resultamenti analitici di Stein si giudicano in generale come più prossimi al vero di tutti gli altri, perchè egli analizzò prodotti ulmici ottenuti dal saccarosio per l'azione del solo calore, e senza il concorso dell'ossigeno atmosferico : in seguito ai quali propose per

(1) Ch. Gerhardt Chimie Organique Tom. II, pag. 567.
(2) Ch. Gerhardt. ibidem.

l'ulmina come per l'acido ulmico la formola $C_{24}H_9O_9$ secondo la stechiometria adottata da Gerhardt, e perciò corrispondente alla moderna formola $= C_{12}H_9O_4\ ^1/_2$; e concluse che derivassero dallo zucchero per la eliminazione degli elementi di una determinata quantità di acqua.

Anche i più moderni autori continuano a ritenere come molto probabile che le materie ulmiche provengano dallo zucchero di canna per *disidratazione,* e suppongono che esso perdendo a poco a poco ossigeno ed idrogeno passi per diversi stati intermedi nel modo seguente:

Saccarosio $= C_{12}H_{22}O_{11}$.
A. glucico $= C_{12}H_{18}O_9$.
A. apoglucico $= C_{12}H_{18}O_6\ ^1/_2$ (?) o meglio $C_{24}H_{36}O_{13}$.
Acido ulmico } $= C_{24}H_{17}O_8,\ ^1/_2$ (?)$_0$— $C_{48}H_{34}O_{17}$.
Acido umico }
Ulmina } ? $= C_{24}H_{14}O_7$ (?).
Umina }

L'isomeria dell'acido ulmico con l'acido umico, dell'ulmina con l'umina non ha alcun fondamento sperimentale, e fu negata da Mulder che attribuì ai prodotti ulmici le formole quí registrate:

Umina $C_{40}H_{30}O_{15}$.
Acido umico $C_{40}H_{24}O_{12}$
Ulmina $C_{40}H_{32}O_{14}$ seccata a 165° C.
Acido ulmico anidro $C_{40}H_{38}O_{12}$ seccato a 195° C.
Acido ulmico idrato $C_{40}H_{28}O_{12} + 2H_2O$ seccato a 140° C.

La formula $C_{40}H_{30}O_{15}$ data da Mulder all'umina corrisponde alla stessa composizione centesimale della formola $C_{24}H_{18}O_9$ ammessa da Stein.

Laonde se molto a proposito M. Berthelot (1) fino dal 1860 poteva scrivere « che le *formole di tutti questi composti debbono essere riguardate come provvisorie* » oggi probabilmente neppure egli

(1) La Chimie Organique fondèe fur la Synthese-Paris. 1860. Tome seconde. pag. 322.

scriverebbe che esse « possono *rappresentare il senso generale dei fenomeni che presiedono alla* loro formazione ».

Il nome di acido ulmico e di acido umico si dà quasi indifferentemente a materie brune o nere di diversa provenienza, solubili negli alcali, insolubili nei liquidi acidi, che forse non hanno tra loro che qualche rapporto di parentela; lo stesso dicasi delle materie insolubili negli alcali distinte con la designazione di ulmina ed umina secondo che sono brune o nere, che probabilmente non hanno tra loro di comune che il colore, come si apprende dalle differenze avuta dall'analisi elementare.

3. Le materie ulmiche ritengono con una grande tenacità l'acqua di idratazione, e per diseccarle completamente Mulder credè bene scaldarle a 140° e a 165° C, ed anche a 195° C. Egli per altro non si accorse che a temperatura si elevata tali corpi si alterano svolgendo quantità non trascurabili di sostanze volatili; difatti scaldando l'ulmina ottenuta dallo zucchero tra 100 e 110° C si raccoglie acqua affatto neutra alle carte; ma inalzando la temperatura tra i 110° e 125° C l'acqua, che raccogliesi per la condensazione dei vapori che si svolgono, è acida alle carte, ha odore d'acido formico, e riduce il nitrato d'argento con mite riscaldamento. Questa esperienza si effettua comodamente soffiando una bolla all'estremità di un tubo di vetro, riempiendo di ulmina la bolla seccata alla stufa, ricurvando il tubo alla sua estremità libera in modo da avere un U: la bolla si pone poi nell'interno di una stufa di Bunsen, ed il tubo ad U è tenuto all'esterno in modo che i vapori che si svolgono si condensino, e nella curvatura si raccolga il liquido condensato.

L'acido ulmico (ottenuto parimenti dallo zucchero di canna) scaldato al di sopra di 110° C svolge vapori acidi che arrossano la carta di laccamuffa.

Adunque le materie ulmiche non possono riscaldarsi (salvo che allo stato salino) al di sopra di 110° C e per conseguenza le analisi di Mulder e le formole da quelle dedotte non possono essere ammesse come rispondenti alla vera composizione delle sostanze in discorso.

Da questo riassunto risulta che lo studio dei prodotti ulmici derivati dallo zucchero era da farsi di nuovo; ed avendolo io ripreso da qualche tempo, ho già raccolto risultamenti che mi sembrano di qualche importanza, e che tra non molto pubblicherò in questo stesso Giornale: intanto mi limito ad accennare che l'ulmina e l'acido ulmico non hanno niente affatto la stessa composizione centesimale, come suppose Stein e molti Chimici dopo di lui ritennero.

Mulder distinse (1) i prodotti ulmici dai prodotti umici non solo per il colore, ma anche per la composizione e per la maniera con la quale si formano:—i prodotti umici conterrebbero l'idrogeno e l'ossigeno nella proporzione n H_2: n O, e apparterrebbero alla categoria affatto eterologa dei così detti *idrati di carbonio*; i prodotti ulmici conterrebbero un poco d'idrogeno di più al di sopra della proporzione ora indicata. Quelli sarebbero prodotti secondarj che deriverebbero dalle sostanze ulmiche per l'azione dell'ossigeno, e si formerebbero a contatto dell'aria; mentre i prodotti ulmici resulterebbero dall' azione primitiva degli acidi sopra le materie zuccherine. Ma tutte queste asserzioni non sembrano bastantemente appoggiate a risultamenti chiari e decisivi. Lo studio di sostanze insolubili ed amorfe, come sono quelle in discorso, offre notevoli difficoltà; e per questo motivo in 40 anni la storia dei corpi umici non ha fatto alcun apprezzabile avanzamento.

Nell'iniziare le mie ricerche parvemi che qualche utile cognizione si sarebbe acquistata sulla genesi e sulla chimica composizione delle materie ulmiche, studiando di nuovo con accuratezza l'azione degli acidi sul saccarosio e sul glucosio , e cercando di cogliere qualche circostanza o qualche prodotto fin qui non avvertito oppure ancora non tenuto nella dovuta considerazione.

4. Seguendo il procedimento tenuto da Malaguti si cominciò da far bollire una soluzione di 30 gr. di zucchero di canna e 10 gr. di acido solforico a 66° B^{e} disciolti in 300 gr. di acqua : in 6 ore di regolare ebollizione si formò un prodotto bruno voluminoso , che raccolto, lavato e seccato a 100 C pesò solamente gr. 1,02. Questo prodotto aveva le stesse apparenze che gli attribuiscono gli autori: cioè era intensamente bruno con sfumatura rossastro cupa, come alcune qualità di tabacco da naso, e presentava varj punti lucidi, che potevan far credere che veramente fosse formata da scagliette o lamine irregolari, come è indicato dai trattatisti. Guardato, pertanto col microscopio si riconobbe costituito da una grande quantità di globuli sferici, semidiafani, giallo-scuri, con superficie levigata. Tale e particolarissima conformazione fino ad ora non avvertita , attrasse la nostra attenzione, e fu oggetto di accurato esame in molte delle nostre esperienze: in seguito alle quali potemmo solidamente stabilire che tutte le volte che lo zucchero di canna si trasforma in materia ulmica per opera dell'acido solforico, qualunque sia la propor-

Rapporte Annuel sur les progrês de la Chimice pag. 6.
(1) Berzelius. (Edition Francaise) 1842-2 Annee. pag. 214.

zione tra lo zucchero, l' acido e l' acqua il prodotto bruno che ne deriva assume forma di vescicole o globuli; i quali sono isolati, perfettamente sferici, e piccoli (circa $^1/_{500}$ di millimetro) se la soluzione zuccherina è allungata (1. gr. di zucchero per 100 gr. di acqua); più grandi (da 3 a $^4/_{500}$ di millimetro) e riuniti a 2 o 3 insieme in massicelle bernoccolate, se la soluzione è concentrata o dopo potratta ebollizione. Da liquidi contenenti 10 % di zucchero e fatti bollire vivamente si depongono anche globuli irregolari aggregati tra loro, di $^1/_{400}$ di millimetro: ma non mai lamine o scagliette lucide.

A questa materia ulmica ottenuta dallo zucchero di canna, caratterizzata dalla costante conformazione vescicolare, si trovò conveniente assegnare il nome di *sacculmo* per distinguerla da altri prodotti consimili, e non coll' intendimento di avere da fare con una specie chimica, sibbene con una variabile associazione di materie congeneri ma non identiche, come sono appuuto le cere ed i grassi naturali.

La formazione del sacculmo nelle prime 12 ore di ebollizione della soluzione acido-zuccherina, avviene abbondantemente; poi si affievolisce, e dopo 36 o 40 ore, se l'acido solforico è nella proporzione di 1:30 di zucchero, si riduce quasi a nulla. L' affievolimento dipende dalla mancanza di saccorosio o zucchero di canna, e non dall'esaurimento dell'acido; imperocchè dividendo il liquido in due parti ed aggiungendo ad una metà qualche grammo di saccarosio e facendo bollire, il sacculmo di nuovo si produce; invece all'altrà metà l'aggiunzione dell'acido solforico non produce lo stesso effetto.

La quantità di zucchero di canna che si trasforma in sacculmo è sempre una piccola frazione della materia che convertesi in altri prodotti (glucosio, levulosio etc); di modo che è difficile ottenere un peso di sacculmo eguale alla decima parte del saccarosio trattato con l'acido solforico.

5. Il sacculmo si scioglie in parte nei liquidi alcalini, cedendo materia solubile che colorisce intensamente di bruno il liquido, e che con gli acidi precipita in fiocchi bruni; materia che deve distinguersi col nome di *acido succulmico*, mentre ciò che rimane indisciolto, e che deve dirsi *succulmina*, si presenta in globuli simili a quelli del sacculmo, ma per lo più sformati per l'azione degli alcali.

Il sacculmo ha colore piu o meno intenso, ora rosso-bruno come la cicoria arrostita, ora bruno nerastro come alcune qualità di tabacco, ora quasi nero con punti lucenti come alcune ligniti; inoltre, e ciò importa molto, alcune volte cede molto acido sacculmino agli alcali, altre assai poco. Quindi meritava la pena d'indagare quali fossero

le cause che influiscono sopra la diversa composizione e le diverse proprietà del sacculmo.

Gr. 300 di zucchero di canna puro e 10 gr. di acido solforico furono sciolti in 300 gr. d'acqua, e la soluzione si fece bollire in apparecchio a reflusso; dopo diverse ore di ebollizione si raccolse il sacculmo formatosi, si lavò e si asciugò a 100° C; dipoi l'acqua madre bruna si pose a bollire nello stesso apparecchio a reflusso; senza aggiungervi l'acqua di lavatura per non alterare lo stato di concentrazione e perciò la proporzione dell'acqua con quella dei corpi reagenti.

				Sacculmo seccato a 100° C.
Dopo	6	ore di ebollizione si raccolse		gr. 5,87
» altre	6	»	»	» 2,79
» altre	12	ore	»	» 2,28
» altre	24	»	»	» 1,77
In »	48 ore si formò sacculmo			gr. 12,71

Il sacculmo formatosi nelle prime 6 ore (gr. 5,87) col microscopio si vide formato da globuli sferici giallo-scuri, alcuni dei quali aggregati in massicelle irregolari;—fatto digerire a 90 C per 3 giorni di seguito con 120 c.c. di soluzione di KHO al 5 % e ripetuta la digestione una seconda volta, cedè pochissimo acido sacculmico; e per questo fatto si riconobbe formata per la massima parte da sacculmina. Il sacculmo depostosi nel secondo periodo di 6 ore (gr. 2,79) digerito al solito con soluzione di KHO al 5 % cedè pur'esso poco acido sacculmico.

Il sacculmo degli ultimi periodi (36 ore) fu riunito (gr. 4,0 circa) e digerito per più volte di seguito con c.c. 80 di soluzione di KHO (5 %), e si disciolse quasi tutto lasciando indietro piccolissima quantità di sacculmina.

La materia ulmica insolubile (o quasi insolubile) nella potassa caustica allungata precede nella ulmificazione la materia acida e solubile, ed era da supporsi che questo (acido succulmico) non fosse che un prodotto di trasformazione di quella (succulmina). Ma fatta bollire per 12 ore in apparecchio a reflusso una soluzione acquosa di H_2SO_4 al 3 % con una certa quantità di sacculmina sospesa, essa si mantenne quasi insolubile nella potassa caustica al 5 %; ciò che non sarebbe avvenuto se in quelle condizioni si fosse trasformata in acido succulmico.

6. Nell'esperienza seguente fu aumentata un poco l' acqua, ed

il riscaldamento si fece a bagno di vapore, anzichè col calore diretto; di maniera che la temperatura non oltrepassò mai 95° C. Le proporzioni delle sostanze adoperate furono : zucchero di canna o saccarosio gr. 300, acqua gr. 420 , acido solforico a 66° B° 15 gr. La materia ulmica per l'azione del vapore acquoso formatasi era globulare, come quella ottenuta col calore diretto; ma i globuli invece di essere tutti sferici e di quasi uniforme grandezza, in parte avevano forma di corta clava per la riunione di due o più globuli insieme.

		Sacculmo a 100 C.
Dopo	12 ore si raccolse	gr. 16,72
» altre	12 ore	» 18,00
» altre	12 »	» 13,45
In 36 ore si formò sacculmo		gr. 48,17

Il primo prodotto (gr. 16,72) ed il secondo (gr. 18,0) erano perfettamente simili nell'apparenza: avevano, cioè, colore bruno rossastro, in qualche punto più, in qualche altro meno intenso: il terzo prodotto (gr. 13,45) aveva colore bruno senza volgere al rossastro.

Con opportuno trattamento eseguito con KHO al 5 % si separò da ognuno di questi prodotti la succulmina , e con acido cloridrico si riprecipitò l'acido succulmico: l'uno e l'altro si pesarono dopo disseccazione a 100° C, e per differenza si trovò la quantità di materia solubile perduta nella lavatura.

	Sacculmo del 1. periodo di 12 ore	del 2. periodo di 12 ore	del 3. periodo di 12 ore
	%	%	%
Sacculmina	58,3	38,0	15,48
Acido sacculmico	32,1	36,4	62,80
Materie solubili nell'acqua e negli acidi perdute nella lavatura	9,6	25,6	22,72

Resta, adunque, confermato che la composizione chimica del sacculmo è differente secondo il modo con cui è ottenuto , e del pari resta confermato che nell'azione dell'acido solforico molto allungato sul saccarosio si produce da prima molta sacculmina e poco acido

sacculmico, poi in un periodo intermedio si producono le due materie presso a poco nelle stesse proporzioni, ed in ultimo si produce più acido sacculmico che sacculmina.

In tutte le esperienze fin qui descritte solamente una parte di saccarosio era stata trasformata in sacculmo e prodotti volatili: ma la parte maggiore era stata convertita in glucosio ed in quei prodotti bruni solubili che sono stati descritti coi nomi di acido glucico, apoglicico etc. Egli è certo che l'acido solforico libero agisce contemporaneamente nell'ulmificazione e sul zucchero di canna e sul glucosio (destrosio e levulosio) formatosi per l'inversione dello zucchero di canna. Si sa che l'acido solforico allungato anche alla temperatura di 100° C ha poca azione sul glucosio, e gli autori la sogliono considerare come nulla: ma ciò è vero soltanto entro certi limiti di tempo e di quantità, come ci apparecchiamo a dimostrare.

7. Se si fa agire acido solforico molto allungato (3 % H_2SO_4) sopra il glucosio (cristallizzato e bianchissimo), nè in 10 ore di continuo riscaldamento a 95° C., nè adoperando dieci parti di liquido acido per ogni parte di glucosio, si separa quantità apprezzabile di materia ulmica. Il liquido ingiallisce e poi diviene brunastro, deponendo qualche fiocco di materia globulare, ma in troppo piccola quantità da potersi raccogliere e pesare. Prova evidente questa che la *succulmina* deriva dallo zucchero di canna e non dal glucosio che producesi nell'inversione operata dall'acido solforico.

Aumentando la dose dell' acido a 6 e a 10 per ogni 100 parti di acqua si depone con la protratta ebollizione materia umica anche dalla soluzione del glucosio, ma per averne quantità notevole senza, d'altra parte, ridurre dell' acido solforico, è necessario elevare la proporzione dell'acido stesso a 35 parti per ogni 100 di acqua e farlo reagire con 100 parti di glucosio puro.

Sciogliendo 25 gr. di glucosio puro in 25 gr. di acqua e 9 gr. di H_2SO_4, e scaldando la soluzione in apparecchio a reflusso, unito all'estremità più alta con bolle di Liebg contenenti acqua di barite, si notò che per l' ebollizione si sviluppava anidride carbonica, che intorbidava il liquido baritico, e l'intorbidamento si fece molto maggiore, quando, dopo 6 ore di ebollizione, si fece passare per l'apparecchio una lenta corrente di idrogeno lavato prima con acqua di barite. Sospesa l' ebollizione, aprendo il recipiente si sentì leggero odore cianidrico, che fu avvertito in altra operazione consimile, ma non si potè scorgere l'odore caratteristico dell'acido solforoso; sicchè erasi raggiunto l'intento di ulmificare anche il glucosio senza intaccare la molecola dell'acido solforico; e potevasi concludere che l'anidride

carbonica svoltasi veniva effettivamente dal glucosio, o da qualcuno dei suoi derivati. Ma avendo proseguito l' esperimento, si volle verificare se l'anidride carbonica si producesse anche senza la presenza dell' aria nell' interno del recipiente. A tale scopo furono aggiunte c.c. 100 di acqua bollita al liquido bruno, contenente la materia ulmica sospesa, e, rovesciato il refrigerante, si fece distillare in due tempi c.c. 100 di liquido, facendo traversare per l'apparecchio una corrente di idrogeno ; ma si svolse pochissima anidride carbonica. Il liquido distillato era acido, aveva odore acetico leggero, e nel tempo stesso un po' aromatico, che ricordava le piante fiorite secche: i primi 50 c.c. del liquido stillati saturarono c.c. 4,7 di soluzione normale di soda caustica; i secondi 50 c.c. ne saturarono c.c. 4,3. Evaporato a secco il liquido saturato con soda e trattato con acido solforico concentrato si svolsero vapori di acido formico e di acido acetico: Dopo la distiliazione dei 100 c.c. di liquido la soluzione zuccherina che restava nel recipiente era bruna, e conteneva materia ulmica sospesa: si filtrò, si raccolse gr. 1,665 di sacculmo, lavato e seccato a 100° C, che aveva colore bruno rossastro simile alla cicoria abbrostolita, ed esaminato al microscopio si trovò foggiato in globuli sferici un po' più piccoli e meno regolari di quelli del sacculmo ottenuto dallo zucchero di canna. Il sacculmo così ottenuto dal glucosio era per la maggior parte solubile nella soluzione fredda di HKO (5 %) e la porzione che non si scioglieva a freddo si disciogliev a quasi intieramente a caldo: cosicchè non conteneva, a differenza del sacculmo derivante dal saccarosio, sacculmina.

Cosicchè come prima si era potuto concludere che la sacculmina derivava dal saccarosio, ora restava comprovato che l' acido sacculmico (o meglio gli acidi sacculmici perchè ne dovemmo distinguere almeno due) derivava dal glucosio; e per tal modo veniva spiegato perchè dallo zucchero di canna si ottenesse sacculmo di diversa composizione e proprietà a seconda che l'azione dell' acido solforico allungato precedeva avanti.

8. I prodotti che si separano nello stesso tempo, del sacculmo, ma per altra via, dalla soluzione zuccherina posta a reagire a temperatura di 100° C con acido solforico, sono alcuni acidi volatili in discreta quantità, poca anidride carbonica, e talvolta anche piccolissime quantità di acido cianidrico, che sembra affatto accidentale. L'anidride carbonica quando si regola convenientemente la operazione è in quantità molto piccola, e probabilmente deriva dall'acido formico, che è il principale prodotto volatile che si produce nell'ulmificazione del saccarosio, come del glucosio.

I chimici fin qui non hanno attribuito alla formazione dell'acido formico nell'ulmificazione alcuna importanza: era stato accennato che l'acido formico si produce quando l' operazione ha luogo a contatto dell'aria, mentre il contatto dell'aria non era stato riconosciuto necessario per la formazione dell'acido ulmico (1); e l era per tal guisa lasciata occasione a credere come cosa verosimile che quest' acido volatile fosse un prodotto secondario proveniente dall'azione dell'aria sopra alcuna delle sostanze formatesi nei mutamenti chimici subiti dallo zucchero. In seguito a replicate esperienze io mi sono convinto che l'acido formico è un prodotto costante della ulmificazione delle materie zuccherine, ancora quando l'acido solforico agisce sopra di esse lungi affatto dal contatto dell' aria e che insieme con l' acido formico si formano anche altre sostanze volatili, ma in quantità assai minore; inoltre il vapore acquoso che distilla durante l'ulmificazione trascina seco qualche materia di per sè non volatile che trattata con acido solforico dà materia probabilmente simile ai prodotti umici di cui per ora non posso definire ben la natura.

Nel liquido bruno da cui si deponeva il sacculmo notammo spesso, facendo agire l'acido solforico sul saccarosio nelle proporzioni date dagli autori e sul principio anche in queste ricerche seguito, notammo spesso leggero odore di acido solforoso. Diminuendo la proporzione dell'H_2SO_4 fino a 5 per 1000 parti del peso dell'acqua, si ottenne sacculmo senza traccie di acido solforoso, e siccome il liquido che distillava nella lunga ebollizione aveva odore formico, si istituirono diverse prove per verificare se la formazione degli acidi volatili, fin ora appena appena avvertita, fosse un fatto costante ed avesse qualche relazione con la metamorfosi del saccarosio in succulmo.

Gr. 100 di saccarosio puro furono sciolti in 200 gr. di acqua insieme con 1. gr. di acido solforico a 66 B. La soluzione fu posta in un matraccio di c c. 500 di capacità, a cui si unì un refrigerante per raccogliere il liquido che poteva distillare. In ogni operazione il liquido bollì per 6 ore di seguito, si misurò il liquido distillato; si raccolse sopra doppio filtro tarato il sacculmo formatosi, che si lavò accuratamente con un volume di acqua pura eguale a quello del liquido distillato nelle sei ore: l'acqua di lavatura si aggiunse al liquido bruno, che per tal modo si mantenne a volume presso che uguale e allo stesso grado di diluzione: inoltre il liquido distillato, che era acido, si titolò con soluzione normale di soda caustica (40 gr. NaHO in c.c. 1000.)

(1) Gerhardt. loc. cit. pag. 567.

	Sacculmo globulare formatosi seccato a 100 C.	Liquido distillato	Soluzione normale di NaHO occorsa p. saturare il liquido stillato c.c.
1° Periodo di 6 ore	gr. 0,435	60 cc.	0,20 cc.
2° »	» 1,080	70	1,40
3° »	» 1,180	50	1,20
4° »	» 1,180	50	1,05
5° »	» 1,540	120	6,30
6° »	» 0,680	50	2,40
7° »	» 1,160	130	9,20
8° »	» 0,325	95	4,70
9° »	» 0,825	100	7,90
10° »	» 0,870	130	12,60
In 60 ore di ebollizione	gr. 9,815	c.c. 855	

Il liquido stillato nei primi periodi dell'esperimento aveva odore leggermente acetico, negli ultimi ricordava anche un poco l' odore della valeriana. Saturandolo con barite si coloriva in giallognolo; saturandolo con soda , tirandolo a secco , e poi trattandolo con acido solforico svolgeva forte odore di acido formico ed anneriva. Il vapore acquoso aveva trascinato seco diverse materie con reazione acida , tra le quali prevaleva certamente (come meglio vedremo più tardi) l'acido formico.

La formazione di prodotti acidi volatili si era manifestata fino dai primi momenti dell'azione dell'acido solforico sopra il saccarosio, ed era andata progredendo a misura che aveva progredito la ulmificazione: ma il volume del liquido distillato influisce in modo notevole sopra la quantità dei prodotti acidi volatili, che ciò non ostante, apparisce evidentemente , si formarono in quantità massima negli ultimi periodi dell'operazione, quando appunto, per quello che prima abbiamo veduto si forma piccola quantità di sacculmina e molto acido sacculmico. Questo fatto potrà servire di indizio per indagini successive da istituirsi affine di differenziare i due diversi prodotti ulmici.

Frattanto l' aumentare tanto notevolmente gli acidi volatili col progredire dell'azione dell'acido solforico allungato poteva indurre a credere che queste sostanze volatili derivassero piuttosto dal glucosio, in cui dapprima l'acido solforico trasforma parte del saccarosio, anzicchè del saccarosio non invertito; oppure dalle materie ulmiche o

da qualche altro prodotto che precedesse od immediatamente seguisse la formazione delle stesse materie ulmiche.

9. Per la formazione di sì notevole quantità di prodotti acidi volatili dal saccarosio è necessario l'intervento di un poco di acido solforico libero. In fatti ripetendo l'esperienza descritta poco avanti con 100 gr. di saccarosio e 200 gr. di acqua; ma tralasciando affatto l'acido solforico, in 60 ore di ebollizione si formarono pochi fiocchi bruno-neri, solubili intieramente nella potassa caustica a freddo, che seccati a 100 C pesarono gr. 0,1, ed il liquido distillato, sebbene fosse c.c. 780 era dubbiamente acidulo, e divenne alcalino pe l'aggiunta di c.c. 0,2 di soluzione normale di soda.

Il glucosio per l'azione dell'acido solforico allungato (5 per mille di acqua) somministra prodotti acidi che volatilizzano insieme coll'acqua, e si raccolgono nel liquido distillato.

50 grammi di glucosio cristallizzato fu sciolto in 100 grammi di acqua con gr. 0,5 di acido solforico a 66° B. Il liquido si fece bollire entro apparato distillatore, raccogliendo di 2 ore in 2 ore circa ciò che distillava, e raggiungendo prima di procedere a nuova distillazione un volume di acqua uguale a quella distillata, come nelle esperienze precedenti. L'operazione fu divisa in tre periodi: in ognuno si valutò la materia ulmica formatasi e l' acidità di tutto il liquido raccolto in un periodo, con la soluzione alcalina normale.

			liquido distillato	Materia ulmica prodottasi e seccata a 100 C	Soluzione normale di NaHO saturata
Periodo 1°:	ebollizione di	19 ore	cc.520	gr. 0,040	cc. 0,99
» 2°	»	18½	500	0,065	1,43
» 3°	»	16½	500	0,050	1,40

La materia ulmica prodottasi in queste operazioni era del tutto solubile nella soluzione di KHO (5 %) a freddo, non presentava alcuna forma globulare, e riprecipitata con acido cloridrico formava fiocchi bruni identici a quelli dell'acido sacculmico.

Gli acidi volatili avevano lo stesso odore di quelli ottenuti prima dal saccarosio: cioè odore acetico un po' aromatico.

Per l'azione, adunque, dell'acido solforico sul glucosio resta confermato che si forma acido sacculmico (e non sacculmina) ed acidi volatili, tra i quali i saggi qualitativi facevano riconoscere principalmente l'acido formico.

10. Si stimò, tuttavia, utile cimentare col glucosio una soluzione di acido solforico meno diluta di quella usata nell'ultimo esperimento.

100 gr. di glucosio furono sciolti in 200 gr. di acqua insieme con 10 gr. di acido solforico a 66° B; poi si procedè alla ebollizione in matraccio unito con refrigerante, indi alla raccolta del liquido distillato ed alla aggiunta dell'acqua nel modo sopra indicato per 30 volte di seguito; ogni 10 interruzioni si raccolsero a parte i prodotti, e per tal modo l'operazione fu divisa in 3 periodi.

	Ebollizione	Liquido stillato	Soluz. normale di NaHO saturata	Materia ulmica prodottasi
Periodo 1°	24 ore	cc. 800	cc. 7,9	gr. 0,580
» 2°	22 »	» 800	» 14,3	» 0,555
» 3°	24 »	» 800	» 14,3	» 0,680

La materia ulmica conteneva questa volta molti e piccolissimi globuli da 1 a $^2/_{1000}$ di millimetro e qualche scaglietta gialla affatto irregolare; si scioglieva a freddo tutta e in poco tempo nella soluzione di KHO (5 %) colorandola in bruno nerastro, e riprecipitava in fiocchi bruni con acido cloridrico: era, adunque, acido sacculmico e non conteneva affatto sacculmina. Il fatto notevole che si presentava ora era questo di avere ottenuto anche l' acido sacculmico in forma globulare.

Il liquido acido distillato aveva lo stessso odore di quello ottenuto nei precedenti trattamenti con lo zucchero di canna; solamente conteneva traccie apprezzabili di acido solforico.

Adunque, nascendo la quantità dell'acido solforico che si fa reagire sul glucosio e portandola a 5 % del peso dell'acqua e a 10 % del glucosio, si produce materia ulmica in parte globulare, del tutto solubile nella soluzione fredda dalla potassa caustica, ossia acido sacculmico. Se per altro fosse questo acido sacculmico identico a quello ottenuto dal saccarosio, era ancora ben difficile decidere per la piccola quantità della materia ottenuta.

11. Diveniva ormai necessario precisare nel miglior modo possibile la natura delle materie acide volatili che si formavano nella ulmificazione della materia zuccherina in presenza dell'acido solforico. Il liquido saturato con soda e concentrato, poi trattato con acido solforico dava un liquido acido che conteneva principalmente acido formico, piccola quantità di acido acetico e talvolta dall'odore sarebbe stato avvertito qualche acido grasso di più elevato peso molecolare.

Per stabilire la quantità di acido formico che si produceva nelle diverse fasi dell' ulmificazione si fece agire 1 gr. di H_2SO_4 sciolto in 200 gr. di acqua sopra 100 gr. di saccarosio puro come nell' esperienza descritta al § 8, ma per escludere che l' acido formico provenisse dall'azione ossidante dell'aria che poteva restare nell'apparato, si fece costantemente traversare per esso durante le 60 ore dell'esperimento una corrente di anidride carbonica. In tal guisa si ottenne anche il vantaggio di aver una maggior quantità di liquido distillato; e per ripristinare il volume ogni 50 cc. o 100 cc. di liquido evaporato si fece pervenire altrettanta acqua bollita da una boccetta collocata al di sopra al recipiente in cui l'acido reagiva sullo zucchero, e col quale comunicava per mezzo di un tubo fornito di chiavette, Il liquido di ogni periodo fu posto a parte, poi separatamente soprassaturato con acqua di barite (colla quale si colorì di giallognolo), filtrato, evaporato dopo avere separato il di più di barite adoperata con acidò carbonico; quindi si trattò con acido solforico in eccesso, si filtrò per separare il solfato baritico, e si lavò, si distillò il liquido, poi con l' acqua di lavatura ed infine con l' aggiunta di acqua si separò tutto l'acido formico in successive distillazioni (6 o 8) che si protrassero fino a che il liquido che distillava dette segno di acidità alle carte. Tutto il liquido acido distillato si raturò con barite idrata, che questa volta non produsse alcuna colorazione, si trattò a caldo con acido carbonico per precipitare l' eccesso dell'idrato baritico, e si evaporò il liquido filtrato entro cassola di platino, dapprima a mite ebollizione, poi a calore di stufa. Nella cassola di platino si trovò cristallizzato il formiato baritico, incoloro, o quasi incoloro e talvolta solamente giallastro nella parte centrale.

Questo sale disciolto nell'acqua e fatto nuovamente cristallizzare si presentava in prismi ortorombici che per le misure goniometriche, cortesemente eseguite dal Prof. Ant. D'Achiardi della R. Università di Pisa, si riconobbero identiche a quelle fatte da Bernhardi (1) col formiato di barite. Sottoposto questo sale all'analisi si ebbe:

	gr. I	II	III
Sale (seccato a 100° C) adoperato	0,403	0,508	0,302
B_2SO_4 ottenuto	0,413	0,519	0,309
Ba trovato	58,79 %	60,06 %	60,13 %
Ba calcolato		60,35 %	

(1) Handb. der Chem. de Gmelin. B. IV s. 234.

Era, adunque, veramente formiato baritico accompagnato da piccola quantità di altro acido volatile della serie grassa.

Del formiato baritico ottenuto in ogni periodo dell'esperimento fu calcolato l'acido formico formatosi; ed i resultamenti ottenuti furono i seguenti :

	Sacculmo	Acido formico
1° Periodo di 24 ore	gr. 2,840	gr. 0,456
2° » 12 »	» 2,017	» 1,702
3° » 12 »	» 2,230	» 1,463
4° » 12 »	» 1,630	» 0,873
In 60 ore	gr. 8,717	gr. 2,494

Nelle prime 24 ore si formò la maggior quantità di sacculmo, e per quello che già abbiamo sopra appreso, anche la massima proporzione di sacculmina: invece l'acido formico prodottosi fu scarso; ma apparisce anche minore di quello che realmente era stato, perocchè nel liquido zuccherino alla fine del primo periodo ne era rimasto in soluzione una certa quantità; mentre alla fine degli altri periodi si raccoglieva tutto quello si formava avendosi al principio di ogni nuovo periodo il liquido già saturo di acido formico per quanto lo poteva essere alla temperatura dell'ebollizione.

L' esperimento descritto portava ad escludere che l' acido formico del liquido distillato provenisse dall'azione dell'ossigeno atmosferico sopra la materia zuccherina o sopra i prodotti ulmici; ma non escludeva affatto che potesse piuttosto prendere origine dalla ossidazione di qualche prodotto volatile svoltosi dalle stesse materie, ed in particolar modo dell'aldeide formica che forse si potrebbe formare nella ulmificazione degli zuccheri. È noto, difatti, che per l'azione dell'acido solforico sopra l'acido glicolico Heintz (1866) ottenne un polimero dell'aldeide formica , e che Boutlerow facendo reagire sopra la *paraformaldeide* $C_3H_6O_3$ gl'idrati metallici ottenne una sostanza zuccherina che egli chiamò *metilenitana* $C_7H_{14}O_6$. Indizio della formazione della paraformaldeide ebbesi in quasi tutte le esperienze descritte; giacchè il liquido distillato affatto privo di colore quasi sempre ed assai bene si colorì di giallo con l'idrato baritico, e poi con l'evaporazione si ebbe un po' di materia amorfa che l' acido solforico concentrato trasformava in fiocchi bruni: caratteristica e sensibile reazione questa per riconoscere secondo Boutlerow, la *paraformaldeide*.

12. Dall'insieme di tutte queste esperienze mi sembra bene pro-

vato che nella formazione delle materie ulmiche in un con le sostanze insolubili si producono notevoli quantità di prodotti volatili e in special modo di acido formico o di una sostanza che a contatto dell'aria si converte in acido formico ; cosicchè era da presupporsi che le predette sostanze ulmiche invece di derivare dalle materie zuccherine per la eliminazione dei soli elementi dell' acqua , come quasi universalmente si opina, si producano per la contemporanea eliminazione di un derivato formico e probabilmente di piccola quantità di altri composti volatili consimili : per conseguenza quelle materie non possono contenere, come si crede, tutto il carbonio delle sostanze zuccherine da cui derivano.

Riassumendo, infine, mi sembra potere concludere.

1. Le formole attribuite da Mulder ai prodotti ulmici , che egli seccò a 140 e sopra 165° prima di sottoporre alla combustione, non sono ammissibili; poichè quei prodotti al di sopra di 100° C, perdono notevoli quantità di sostanze volatili ed in particolar modo di acido formico.

2. L'insieme delle sostanze ulmiche ottenuto per mezzo dell'acido solforico allungato dallo zucchero , e che conviene chiamare *sacculmo*, non ha , come si crede, forma di pagliette , ma si presenta costantemente foggiato in globuli sferici, giallo bruni, di pochi centesimi di millimetro.

3. Il sacculmo cede alla soluzione acquosa e fredda di potassa caustica una materia acida (acido sacculmico) che deriva dall'azione dell'acido solforico sul glucosio ; mentre la sostanza ulmica (sacculmina) che non si scioglie a freddo nel liquido alcalino proviene direttamente dal saccarosio : per questa ragione il sacculmo ottenuto dapprima dallo zucchero di canna è costituito principalmente da sacculmina ; quello ottenuto proseguendo per molto tempo l' azione dell'acido solforico contiene molto acido sacculmico.

4. Nella ulmificazione dello zucchero si svolge una notevole quantità di acidi volatili , sopratutto di acido formico , o forse di qualche sostanza che a contatto dell' aria si trasforma rapidamente in acido formico (aldeide formica ?) : egli è quindi molto probabile che le sostanze ulmiche anziche essere prodotti di *disidratazione* dei così detti *idrati di carbonio*, derivino dalle sostanze zuccherine per la contemporanea eliminazione di acqua e di composti carbonici volatili, in particolar modo di qualche combinazione formica.

Dal laboratorio di Chimica Agraria della R. Università di Pisa Dicembre 1879.

Sopra alcuni derivati dell'acido β-clorobutirrico;

di LUIGI BALBIANO.

Nel mio lavoro sull'acido β-clorobutirrico mi riservava di continuare lo studio dei derivati che si ottengono per azione dell'ammoniaca sull'etere β-clorobutirrico e dicevo, di avere già ottenuto il cloroplatinato di uno di questi derivati ben cristallizzato.

Se si fa reagire in tubo chiuso dell' etere β-clorobutirrico con nove volte il suo volume di una soluzione concentrata di ammoniaca nell'alcoole assoluto si osserva anche alla temperatura ordinaria, dopo dieci o dodici ore, un deposito abbondante di piccoli cubi di cloruro ammonico. Per completare la reazione si riscalda a 60-70° per due giorni, e nell'aprire i tubi non si ha segno di pressione. Si elimina il cloruro ammonico mediante filtrazione ed il filtrato si abbandona nel vuoto sull'acido solforico, sino a completa eliminazione dell'ammoniaca.

Si evaporò in seguito l'alcool a blando calore [40-50°] ed il residuo sciropposo leggermente tinto in giallo si lasciò in riposo per molto tempo nel vuoto sulla calce. Lo sciroppo divenne più denso, fino a potere capovolgere il vaso senza che scorresse sulle pareti, ma non presentò tracce di cristallizzazione.

Si ridisciolse la massa in alcoole assoluto ed alla soluzione si aggiunse goccia a goccia una soluzione acquosa e fumante di acido cloridrico sino a che la reazione fosse nettamente acida, indi si precipitò con un leggero eccesso di soluzione alcoolica di cloruro platinico, e al tutto si aggiunsero due volumi di etere. Si lasciò in riposo per 24 ore, si filtrò ed il precipitato ben lavato con una mescolanza di alcoole ed etere e disseccato venne trattato con poca acqua all'ebollizione. Con questo trattamento rimase una traccia insignificante di materia insolubile, la quale era nient' altro che del cloroplatinato ammonico.

La soluzione col raffreddamento lasciò depositare un cloroplatinato ben cristallizzato che diede per la determinazione del platino la quantità seguente.

Gr.0,3435 di sostanza disseccata a 120° diedero gr. 0,1115 di Pt.

Pt p. % 32,46

Le acque madri di questi cristalli per concentrazione fornirono una nuova quantità di cloroplatinato dello stesso tenore in platino.

Gr. 0,585 di sost. secc. a 120° diedero gr. 0,189 di Pt.

Pt p. % 32,30

Finalmente per concentrazione delle ultime acque madri si ottenne una terza porzione di cloroplatinato che diede eguale risultato.

Gr. 0,4697 di cloropl. seccato a 120° diede gr.0,1507 Pt.

Pt p. % 32,08

Il cloroplatinato così ottenuto è perfettamente anidro perchè dei cristalli asciugati per carta e disseccati a 120°, non perdettero che una traccia di acqua.

La quantità di platino contenuta in questo cloroplatinato, mi dimostra essere il cloroplatinato dell'amide dell'acido β-amido butirrico ed essere avvenuta la reazione fra l'etere clorurato e l'ammoniaca secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 3H_3N = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH{-}{-}N{=}{=}H_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO{-}{-}N{=}{=}H_2 \end{array} + H_4NCl + C_2H_5OH.$$

Il cloroplatinato rappresentato dalla formola

$$\left(\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHNH_2HCl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array} \right)^2 PtCl_4$$

richiederebbe 31,94 p. % di Pt.

Il cloroplatinato dell'amide dell'acido β-amidobutirrico si deposita da una soluzione acquosa concentrata a caldo sotto forma di cristalli tubulari ben distinti di colore giallo-rosso pochissimo solubili nell'alcool a caldo, insolubili nell'etere. La soluzione acquosa ha reazione neutra.

Una porzione di questo cloroplatinato si sciolse in poca acqua a caldo e vi si aggiunse la quantità teorica di idrato potassico sciolto in alcole concentrato, indi si diluì con quattro a cinque volumi di alcoole concentrato per precipitare completamente il cloroplatinato potassico e si lasciò in riposo per una giornata. Si filtrò ed il filtrato venne evaporato lentamente a bagno maria. Durante l'evaporazione non si verificò svolgimento sensibile di ammoniaca.

La soluzione concentrata si rapprese col raffreddamento in una massa densa sciropposa, che per un lungo riposo sulla calce presenta appena traccia di cristallizzazione. Molto probabilmente questa sostanza è l'amide dell'acido β-amido butirrico, ma non si potè verificare coll'analisi. Questa sostanza è solubilissima nell'acqua ed è molto igroscopica, si scioglie poco nell'alcool a freddo, discretamente solubile nell'alcool a caldo, pochissimo solubile nell'etere.

Fatta bollire con acqua svolge lentamente ammoniaca.

Alla soluzione acquosa della base si aggiunse dell'idrato di piombo e si fece bollire in apparato a ricadere fino a che cessò completamente lo sviluppo di ammoniaca.

Si filtrò ed il filtrato si decompose con una corrente di idrogeno solforato (1) avendo la precauzione di non adoperare un'eccesso di H_2S per tema di complicare la reazione. Il filtrato dal solfuro di piombo venne evaporato a bagno maria, e la soluzione concentrata lasciò depositare dopo un lungo riposo sulla calce delle lamelle sottili ramificate, tanto deliquescenti da rendere impossibile un'analisi del prodotto.

La soluzione acquosa di questa sostanza ha debole reazione acida, il che mi prova essere questo probabilmente l'acido β-amido butirrico rappresentato dalla formola

$$CH_3—CHNH_2—CH_2—COOH$$

La porzione rimanente del cloroplatinato venne sciolta a caldo nella quantità necessaria di acqua e a questa si aggiunse una soluzione concentrata a caldo contenente la quantità teorica di cloruro ammonico. Si aggiunse 5 a 6 volumi di alcole assoluto e si lasciò in riposo per un giorno.

Si separò dal cloroplatinato ammonico e la soluzione del clo-

(1) Non tentai di isolare il composto piombico perchè questo era decomposto in parte dal CO_2 dell'aria atmosferica.

ridrato della base venne evaporata lentamente a bagno maria ed infine si completò il disseccamento nel vuoto sull'acido solforico.

Dopo un lungo riposo nell'ambiente secco si ottenne una massa confusamente cristallizzata e deliquescentissima che costituisce il cloridrato dell'amide dell'acido β-amidobutirrico.

Non si potè ottenere la base libera mediante l'ossido di argento, perchè questi nello stesso tempo che la mette in libertà la decompone, e la reazione pare essere molto complicata, mettendosi dell'argento in libertà; probabilmente avviene la formazione di acido β-ossibutirrico il di cui sale argentico è riducibile col riscaldamento dando dell'argento metallico.

La reazione fra l'ammoniaca, l'etere β-clorobutirrico, quando la prima è in grande eccesso dà origine all' amide dell' acido β-amido butirrico; però questa non è la sola reazione che abbia luogo e nemmeno la principale, perchè la quantità dell'amide dell'acido amidato è relativamente piccola. Dalla quantità di cloroplatinato ottenuto si può calcolare che solo il 10 a 12 % dell'etere β-clorobutirrico sia trasformato in amide dell'acido amidato.

Il resto dell' etere viene consumato in reazioni secondarie che danno origine a dei prodotti resinosi.

Questi prodotti resinosi rimangono sciolti nel misto di alcole e di eterè quando si tratta con cloruro platinico e colla distillazione del medesimo rimane una massa densa gelatinosa colorata in giallo di odore sgradevole da cui non si potè ricavare prodotti analizzabili. L'unica supposizione basata sopra fatto che mi permetto di fare sulla natura di questi prodotti, è di escludere in essi la presenza di residui di ammoniaca, perchè se tali residui esistessero acidificando coll'acido cloridrico, sarebbero passati allo stato di cloridrati e quindi precipitati dal cloruro platinico sotto forma di sali doppi. Ora l'unico cloroplatinato ottenuto come si verifica dalle determinazioni di platino eseguite su porzioni differenti, è il cloroplatinato dell'amide dell'acido amido butirrico.

Azione dell'anilina sull'etere β-clorobutirrico.

Anilina ed etere β-clorobutirrico vennero mescolati insieme nelle proporzioni di una molecola di etere per 3 di anilina ed alla mescolanza si aggiunse un leggero eccesso di anilina. Si fece bollire il tutto per circa otto ore a ricadere; col raffreddamento il liquido si rapprese in una poltiglia cristallina. Si evaporò l'alcole formatosi nella reazione ed il residuo si trattò con etere.

Rimase insolubile una gran quantità di sostanza cristallizzata che si lavò ripetutamente con etere fino ad esportare completamente la parte solubile.

Il residuo insolubile si asciugò fra carta e si trattò con acqua dapprima a freddo poi a caldo.

La maggior parte si sciolse subito essendo cloridrato di anilina; rimase una piccola quantità di cristalli imbevuti di una sostanza resinosa. Si filtrò e questo residuo insolubile nell' etere e nell' acqua ben lavato ed asciugato si sciolse completamente nell'alcole. La soluzione alcoolica concentrata lentamente lasciò depositare una sostanza cristallizzata in piccole lamelle splendenti che si depurarono con ripetute cristallizzazioni dall'alcole. La depurazione di questa sostanza dalla materia resinosa che l'accompagnava riuscì difficilissima. Dopo cinque cristallizzazioni la sostanza venne sottoposta ad analisi.

Gr. 0,1456 di materia disseccata nel vuoto su acido solforico diede gr. 0,3513 di CO_2 e gr. 0,089 di H_2O.

Da ciò si calcola in 100 parti.

$$C = 65,79,$$
$$H = 6,79$$

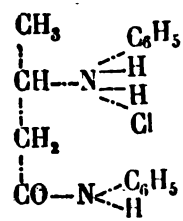
La sostanza essendo clorurata si dosò anche quest'elemento.

Gr. 0,2929 di materia secca nel vuoto diedero gr. 0,1402 di AgCl. Per cui in 100.

$$Cl = 11,84$$

I risultati analitici conducono alla conseguenza essere questa sostanza il cloridrato dell'anilide dell'acido β- anilobutirrico.

Difatti per tale composto rappresentato dalla formola:



Si calcola in 100 parti:

$$C = 66,09$$
$$H = 6,54$$
$$Cl = 12,22$$

Questo cloridrato cristallizza dall'alcole in piccole laminette bianche splendenti untuose al tatto solubili discretamente nell'alcool a freddo solubilissime a caldo, pochissimo solubili nell'acqua calda ed affatto insolubili nell'etere. Fonde alla temperatura di 206°-207° (corretto) e col raffreddamento si rappiglia in una massa vischiosa e trasparente un pò colorata in bruno.

Non mi fu possibile proseguire lo studio di questo composto non avendo più a mia disposizione della sostanza depurata.

La decomposizione della parte di cloridrato impuro coll' idrato potassico mi fornì del cloruro di potassio e la base libera mescolata a sostanze resinose da cui fu impossibile separarla, stante la piccola quantità di materiale.

L'etere di lavatura dei cloridrati di anilina e dell' anilide dell'acido anilobutirrico, venne distillato a bagno maria, ed il residuo denso e colorato in rosso-bruno, distillato a fuoco diretto. Alla temperatura di 165°-170° passò una piccola porzione di etere β- clorobutirrico inalterato, in seguito il termometro salì rapidamente a 185°-190°. A questa temperatura passò l'eccesso di anilina, e siccome a temperature superiori a 190° il liquido assumeva una tinta più cupa si sospese la distillazione ed il residuo liquido denso venne versato in larga cassula e lasciato in riposo per due giorni in un ambiente secco con cloruro di calcio.

Questo residuo divenne più denso vischioso, ma non presentò traccia di cristallizzazione. Si lavò allora con acido acetico diluitissimo per eliminare completamente le piccole traccie di anilina, che ancora potevano trovarsi, indi con acqua ed infine il residuo vischioso venne diluito con 2 a 3 volumi di acqua e riscaldato a bagno maria con dell' acido ossalico in polvere fina. Agitando la materia vischiosa si scioglie parzialmente poco alla volta e rimane infine un residuo abbondante insolubile colorato in bruno intenso, attaccaticcio come la pece e che non si discioglie nemmeno nell' acido cloridrico fumante.

Si filtrò la soluzione ossalica da questa resina e la soluzione colorata in giallo chiaro si concentrò a bagno maria. Durante la concentrazione si separò una piccolissima quantità di materia resinosa e sulle pareti lasciate asciutte dal liquido evaporante si depositò una piccolissima quantità di una materia colorata in rosso.

Si filtrò dalla resina e da questa materia, e la soluzione raffreddata lasciò depositare un composto cristallizzato in magnifici mammelloni bianchi mescolati a piccoli prismetti di acido ossalico adoperato in eccesso. Si separarono meccanicamente questi prismetti dai

mammelloni e si ricristallizzò ripetutamente dall'acqua il composto avendo sempre la precauzione di fare tutte le soluzioni a bagno maría.

Dopo sei cristallizzazioni si analizzò il prodotto che prima si disseccò nel vuoto sull'acido solforico.

I. Gr. 0,1784 materia diedero gr. 0,3411 CO_2, gr. 0,0905 H_2O.

II. Gr. 0,1749 materia diedero gr. 0,335 CO_2, gr. 0,088 H_2O.

Per cui si calcola in 100 parti:

	I	II
C	52,14	52,2
H	5,63	5,58

Detta sostanza venne ricristallizzata alle quattro volte e ad ogni cristallizzazione lavata ripetutamente con acqua fredda per eliminare completamente le ultime traccie di acido ossalico che vennero difatti riconosciute nelle ultime porzioni delle acque madri. Così depurata la sostanza venne nuovamente sottoposta all'analisi.

Gr. 0,2208 di materia gr. 0,4276 CO_2 e gr. 0,1122 H_2O.

Gr. 0,3051 diedero cc. 14,5 di azoto a 9° e alla pressione ridotta a 0° di 758,5.

Da questi sisultati si calcola in 100 parti.

C = 52,80
H = 5,64
N = 5,68

I risultati analitici concordano abbastanza bene con un composto rappresentato dalla formola $C_{12}H_{15}O_6N$. Difatti tale composto richiede in 100 parti:

C = 53,53
H = 5,57
N = 5,20

Questo composto cristallizza in grossi mammelloni poco solubili nell'acqua a freddo, discretamente solubili nell' acqua e nell' alcoole a caldo. La soluzione acquosa ha reazione acida molto pronunziata.

Fonde alla temperatura di 137-139 e col raffreddamento si rappiglia in una massa vetrosa leggermente tinta in giallo.

Al fine di indagare la natura chimica di questo composto, studiai i prodotti di sua decomposizione per mezzo degli alcali, e adoperai come decomponente l'idrato baritico.

Ad una soluzione acquosa del composto, fatta alla temperatura di 70-80° si aggiunse una soluzione concentrata a freddo di idrato baritico fino a che si avesse una reazione nettamente alcalina. Si ottenne un abbondante precipitato bianco di ossalato baritico.

Nel filtrato si eliminò l'idrato baritico in eccesso con una corrente di anidride carbonica a caldo ed il liquido limpido a reazione neutra si agitò ripetutamente con l'etere, e l'etere distillato.

Il residuo etereo è un liquido colorato in giallo-rosso che stando in un'ambiente secco con CaO si rappiglia in una massa cristallizzata confusamente e bagnata da piccole traccie di anilina.

Questa massa è igroscopica, solubile nell'acqua e la soluzione acquosa ha reazione neutra. È solubilissima nell'alcoole e nell'etere.

Non presentandosi questo composto atto ad una analisi diretta, se ne trasformò una parte in cloridrato, aggiungendo alcune gocce di soluzione fumante di HCl, e la soluzione del cloridrato evaporata a bagno maria si rapprese col raffrddamento in una massa cristallina, che ridisciolta in alcoole venne trattata con soluzione alcoolica di $PtCl_4$.

Si ottenne un debolissimo precipitato giallo cristallino, che aumentò di molto coll'aggiunta di 2 a 3 volumi di etere.

Il precipitato del cloroplatinato si lavò bene con una mescolanza di etere e di alcoole, indi si disseccò a 100° e si analizzò.

Gr. 0,2456 di cloroplatinato diedero gr. 0,064 di Pt.

Per cui si calcola in 100 parti:

Pt. 26,05.

Un cloroplatinato rappresentato dalla formola

$$[C_{20}H_{13}O_2N,HCl]_2PtCl_4$$

richiede in 100 parti:

Pt 25,42

Il leggero aumento in platino va dovuto certamente a piccole tracce di anilina che accompagnavano la base e che si sono trasformate nelle reazioni descritte in cloroplatinato.

Il rimanente della base ottenuta venne trattato in acqua ed in questo veicolo si sciolse la maggior parte, lasciando solo indisciolte piccole gocciolette più dense dell' acqua e che non erano altro che

dell'anilina, ed alla soluzione filtrata venne aggiunto un'eccesso di soluzione satura a caldo di idrato baritico e fatto bollire il tutto per 5 a 6 ore in apparato a ricadere. Si separò durante l'ebollizione una sostanza insolubile resinosa bruna, che non dava la reazione dell'anilina col cloruro di calce, e nel liquido dopo avere eliminato l'eccesso di $Ba(OH)_2$ con CO_2 a caldo, rimase sciolto un sale baritico, che si cercò di isolare coll' evaporazione del solvente. Benchè quest'evaporazione si facesse a bagno maria, pure durante la medesima si separò un'altra piccola quantità di quella materia resinosa che si eliminò per filtrazione quando la soluzione era concentrata, e si terminò il disseccamento nel vuoto sull'acido solforico.

Si ottenne così un sale baritico cristallizzato in piccoli prismetti, solubili abbastanza nell'alcole acquoso, e che sottoposti all'analisi diedero il seguente risultato.

Gr. 0,2535 di sale seccato a 100° diedero gr. 0,2295 di $BaSO_4$
Per cui si calcola

Ba p. % 51,9

Si decompose questo sale con acido solforico e la soluzione, dopo avere eliminato il $BaSO_4$, venne agitata ripetutamente con etere. Coll'evaporazione dell'etere rimase una piccola quantità di un' acido volatile che all'odore si riconobbe per acido acetico, e che forniva la ben nota reazione dell'etere acetico. Anche la determinazione del bario sul sale indicherebbe essere questo dell' acetato baritico impuro che richiederebbe il 53,7 p. % di Ba.

L'acqua proveniente dal trattamento con etere, trattamento che mi fornì la base contenuta nel composto ossalico allo stato di libertà, contiene in soluzione un sale baritico che si può ottenere cristallizzato coll'evaporazione della soluzione. Quest'evaporazione si operò anche a bagno maria, ed il liquido concentrato lasciò depositare col raffreddamento delle piccole scagliette che asciugate fra carta e disseccate a 100° diedero all'analisi il seguente risultato.

Gr. 0,2189 di sostanta diedero gr. 0,1014 di $BaSO_4$, per cui in 100 parti:

Ba 27,23.

Un sale baritico della composizione

$$(C_{10}H_{12}O_2N)_2\ Ba$$

richiede in 100 parti:

Ba 27,79

Questo sale baritico cristallizza in piccole scagliette lucenti pochissimo solubili nell' acqua a freddo, di più a caldo e la soluzione concentrata a caldo ha una debole reazione alcalina. È quasi insolubile nell'alcool anche a caldo.

La soluzione acquosa di questo sale venne decomposta colla quantità teorica di acido solforico ed il filtrato dal $BaSO_4$ agitato ripetutamente con etere e l'etere distillato.

Il residuo del distillato si rappiglia tosto in una massa cristallizzata leggermente tinta in roseo.

Questa massa si ricristallizzò una volta dall'acqua ed i cristalli ottenuti che conservavano ancora un leggero colore roseo, vennero asciugati fra carta e disseccati nel vuoto sull'acido solforico e sottoposti all'analisi.

Gr. 0,1782 di sostanza diedero gr. 0,440 di CO_2, e gr. 0,1248 di H_2O.

Da questi dati si calcola in 100 parti:

C	67,34
H	7,74

Un acido rappresentato dalla formola:

$$C_{10}H_{13}NO_2$$

richiederebbe in 100 parti:

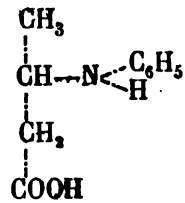
C	67,08
H	7,25

L'acido così ottenuto cristallizza dalla sua soluzione acquosa in forma di piccoli e sottili aghi raggruppati a rosetta, poco solubili a freddo di più nell'acqua calda solubili nell'alcool e nell'etere.

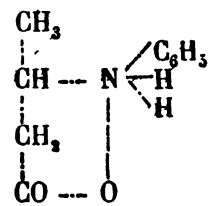
Fonde alla temperatura corretta di 127°-128° e col raffreddamento si rappiglia in una massa solida leggermente colorata in bruno segno che nel fondersi ha subito una leggera decomposizione. La sua soluzione acquosa arrossa debolmente la carta azzurra di tornasole.

La composizione di quest' acido e la determinazione del bario del suo sale baritico ne indicano essere un acido anilobutirrico e siccome per la formazione del medesimo partii da un β- derivato (Vedi

Gazzetta chimica 1878) dell'acido butirrico così a quest'acido nuovo anilobutirrico spetta la formola di costituzione seguente:



La base isomera può paragonarsi ad una betaina della serie butirrica, in cui le tre valenze dell' azoto pentavalente invece di essere saturate completamente come d' ordinario succede nelle betaine, da residui di idrocarburi, sono solo parzialmente saturate da questi residui ed il rimanente da idrogeno. Quindi per tale base proporrei la formola di costituzione seguente:



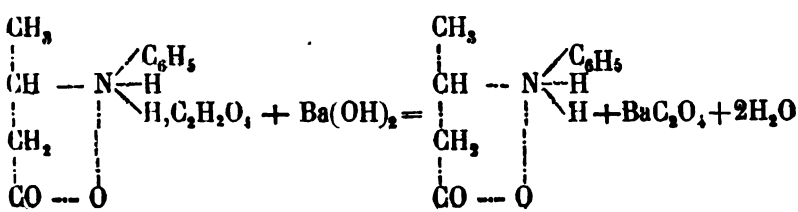
formola che spiega l'isomeria coll'acido anilobutirrico.

È proprietà generale delle betaine di unirsi agli acidi e formare dei sali che vengono considerati come composti molecolari, non volendo elevare la valenza dell'azoto, ed anche questo composto che posso chiamare β- butilidrofenilbetaina ha questa proprietà.

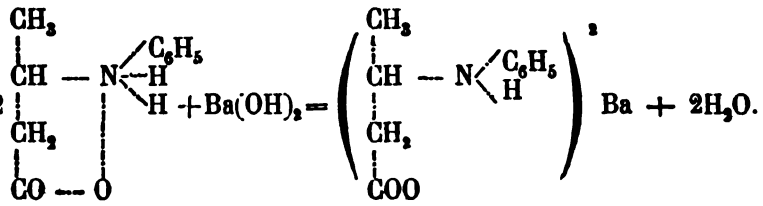
Difatti si unisce all'acido ossalico per formare il composto: $C_{10}H_{13}O_2N,C_2H_2O_4$ e all' acido cloridrico per formare il cloridrato $C_{10}H_{13}O_2N,HCl$ che col cloruro platinico dà il cloroplatinato corrispondente.

Se sopra il composto ossalico di questa betaina si fa agire l'idrato baritico a freddo, allora hanno luogo due reazioni.

1°. Formazione di ossalato baritico e messa in libertà della betaina.

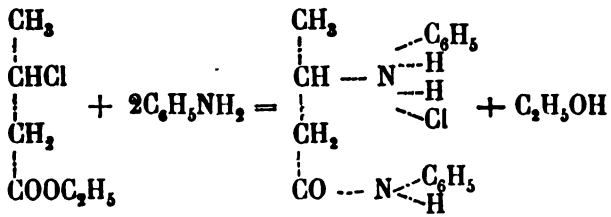


2°. Contemporaneamente una certa quantità di $Ba(OH)_2$ reagisce a freddo sulla betaina e dà luogo alla formazione del sale baritico dell'acido anilobutirrico e di acqua secondo l'equazione.



La decomposizione è più profonda operando a caldo coll'idrato baritico e difatti in questa decomposizione si produce dell' acetato baritico e delle sostanze resinose segno evidente della scissione della molecola.

L'anilina reagendo sopra l'etere β- clorobutirrico ha quindi dato origine a delle reazioni molto complesse. Prima di tutto ha dato luogo alla formazione del cloridrato dell'anilide dell'acido β- anilobutirrico secondo l'equazione seguente.



Ha dato luogo alla formazione della β- butilidrofenilbetaina.

Il meccanismo della reazione che produce questo composto non è tanto semplice e può andare congiunto alla produzione delle sostanze resinoidi che si formano abbondantemente durante la reazione.

Non ho potuto ricavare da queste resine sostanze analizzabili per quanti tentativi abbia fatto solo anche qui l'unico fatto che constato è la mancanza di residui di anilina perchè dette resine non sono salificabili. L' ebollizione prolungata delle medesime con una soluzione concentrata a caldo d'idrato baritico, mi fornì una piccola quantità di un sale baritico contenente il 52,2 p. % di bario e che constatai essere acetato impuro. L'origine di quest'acetato può essere spiegata in modi molto differenti, ma non avendo materiale sperimentale rinuncio ad ogni discussione teorica.

Dal laboratorio di Chimica dell'Istituto Tecnico di Alessandria

La diffusione e lo stato fisiologico del rame nell'organismo animale, dichiarati per il primo da Bartolomeo Bizio, e richiamati in luce dal prof GIOVANNI BIZIO (1).

Non è questa la prima volta che la mia voce sorga in quest'aula per sostenere le ragioni del compianto mio genitore (2). È dovere e cuore di figlio che mi vi chiamano; ed è tributo di affettuosa devozione il rispondervi tra queste pareti, dove la parola di lui suona ancor viva nell'animo di vecchi colleghi ed amici.

Una memoria del Dr. Michele Giunti, testè inserita nella nostra Gazzetta chimica (3), è quella che mi dà occasione a togliere oggi da una deplorevole dimenticanza gl'interessanti studi sino dall'anno 1833 pubblicati da mio padre sopra il rame nell' organismo animale.

Sono verità accolte oramai dalla scienza, ma in forza di più tarde ricerche dovute a sperimentatori che, ignari del lume ch'ebbe a precederli, s'imbatterono talvolta a ripetere ciecamente ciò che il Bizio da più anni avea fatto conoscere, o non fecero che seguirne le orme in più esteso confine.

Un conciso epilogo di quanto sin d' allora avesse egli operato proverà l' esattezza della mia affermazione; ed il raffronto riuscirà ancora più evidente, quando io vi premetta un riassunto di ciò che sopra tale argomento appartenga agli altri.

Il chimico Sarzeau di Rennes fu il primo, per quanto io mi sappia, che accennasse all'esistenza del rame in prodotti animali, e precisamente nel 1830 nel sangue di bue (4), ed appresso nel 1832 nella carne dello stesso animale, nonchè in quella del vitello e del castrato (5).

Dopo questa notizia data dal Sarzeau, e dopo gli oblianti studî del Bizio, la schiera dei nuovi mietitori si apre col Devergie e col Herwy, che, nel giorno 16 ottobre dell' anno 1838, comunica-

(1) Memoria letta al R. Istituto Veneto il giorno 7 marzo 1880.

(2) Atti del R. Istituto ecc. T. VIII serie 3ª, pag. 125; T. I, serie 4ª pag. 1857, e T. II, f. 5, p. 857.

(3) *Ricerche sulla diffusione del rame nel regno animale* (Gazz. ch. ital. 1879, p. 546).

(4) Journal de pharm. XVI, 505.

(5) Oper. cit. XVIII, 652.

vano all'accademia di medicina di Parigi la scoperta del rame nelle ceneri dello stomaco e dell'intestini di persone morte di malattia comune (1).

Dopo varii anni li seguì il Legrip (2), che nel 1847 sostenne l'esistenza del rame in istato normale nel fegato e nella milza dell'uomo, e ne determinò eziandio la quantità nella proporzione di parti 4,5 in parti 3300 di ceneri ottenute dai mentovati due organi; come lo determinò eziandio in parti 8700 di ceneri avute dallo stomaco, dal retto, dalle ossa, dal midollo, e dai tendini di una vacca, che ne diede parti 8,2,

Non parlo di quelli, come il Chevallier, l'Orfila, il Deschamps, che accettavano i risultati di tali ricerche, ed appoggiavano anzi, coll' autorità del loro nome, l' opinione della normale esistenza di quel metallo negli organi nei quali si andava manifestando; nè mi fermo sopra altri, come in allora il Danger, il Flandin, il Barse, e più tardi il Béchamp, il Lossen e via dicendo, che lo asserivano meramente accidentale, non intrinseco cioè al tessuto organico. Proseguo invece nella divisata rassegna degli sperimentatori, che continuavano a raffermare la presenza e la quantità del discusso metallo nel corpo animale, e m'incontro tosto nel Millon, il quale nel 1848 rivolge le sue indagini al sangue dell' uomo, e vi determina quantitativamente il rame nel coagulo e nel siero (3); senonchè, dietro obbiezioni mossegli dal Melsen, egli ammette dapprima che circostanze accidentali possano avergliele introdotto, e non esita più tardi a riscontrare negli utensili metallici adoperati a cuocere gli alimenti di quegl' individui, cui era egli ricorso per il sangue destinato alle sue ricerche (4). Ma, nell'anno medesimo, non tarda il Deschamps (5), e nel susseguente il Cotterau (6) a trattare lo stesso argomento, e dimostrare sperimentamente il rame nelle ceneri del sangue umano; nell'atto che continuano nello stesso tempo a non mancarvi gli oppositori, tra' quali il Burin de Buisson, che nega assolutamente nel sangue l'esistenza fisiologica di questo metallo (7).

Frattanto però, in quell' epoca stessa e precisamente dal 1847 al 1848, l'Harles ed il Bibra, sempre prescindendo dagli studii del

(1) Compt. rend. LXXXI, 54.
(2) Journ. chem. méd.. ser. 3ª, III, 251.
(3) Ann. de chim. et phys ser. 3ª, XXIII, 372.
(4) Oper. cit. XXIII, 508 e XXIV, 255.
(5) Compt. rend. XXII, 389.
(6) Journ. de chim. med. ser. 3ª, V, 179.
(7) *Sur l'existence du manganése dans le sang humain etc. Lyon,* 1852.

Bizio, andavano allargando l'orizzonte di queste ricerche, estendendole ad ordini differenti di animali (1). Il primo accertava il rame nel sangue delle ascidie e dei cefalopodi; il secondo in quello dell'*Eledon*, non che nel fegato del medesimo, dalle cui ceneri, saggiate quantitativamente, separò 1,12 per cento di rame. Il Bibra stesso lo constatò altresì nel *Cancer pagurus*, nell'*Acanthias*, nel *Zeus*, nel *Conger vulgaris*, e nel sangue della *Helix pomatia*.

A questi tenne dietro il Gentl, che nel 1851 pubblicò le sue indagini (2) sopra il *Limulus cyclops*, del quale studiò separatamente il sangue azzurro intenso della femmina e quello azzurro pallido del maschio, ottenendo 0,297 di ossido di rame da 100 parti di ceneri del primo, e 0,085 dal secondo.

Le posteriori ricerche del Wackenroder (3), nell' atto che nel 1853 tendevano a combattere la presenza costante e normale del rame nel sangue dell'uomo e degli animali domestici nudriti a cibo misto, non mancarono di raffermarlo poi, ed in quantità relativamente rilevante, nelle classi inferiori di animali, quali sarebbero i molluschi.

E di tal maniera arriviamo al 1856, in cui lo Schwarzenbach (4). ritorna a tentare parti 2100 del fegato di un uomo morto di marasmo, trattato a solo sistema dietetico, e dalle quali estrasse parti 0,004 di rame.

Analoghe ricerche instituirono appresso i signori Odling e Duprè sul fegato e sul rene umano, non che sul fegato di pecora, che all' allargarono poi in modo da rendere manifesta la grande diffusione del rame tanto nelle sostanze animali come nelle vegetabili (5); dove il Cammaille, a guida di ulteriori sue ricerche sopra le ceneri di piante svariatissime (6), si fece nel 1863 a dichiarare il rame quale uno degl'integranti loro componenti. Affermazione, che trovasi poi nel 1865 avvalorata dall'Hulex (7), il quale, instituita una serie di apposite indagini non solo sopra prodotti animali diversi, ma eziandio sopra materie vegetabili, venne alla conclusione che il rame sia sparso dovunque in natura e particolarmente nell'organi-

(1) Müller's Archiv. 1847, N. 2, pag. 148; e Liebig und Kopp. Jahresb. 1849, pag. 871.
(2 Ann. der. Chem. und Pharm. LXXXI, 78.
(3) Archiv. Pharm. ser. 2ª LXXV, 140 e 257.
(4) Schmidt's Jabrh. der ges. Med. XCIII, 16.
(5) Guy's Hospital Reports. 1858; ed Inst. 1858, pag. 23.
(6) Journ. du pharm. et chim. ser. 3ª, XLIII, 184.
(7) Journ. prakt. Chem. XCV, 267.

mo animale; conclusione che ben prima non isfuggiva al già citato Sarzeau, quando constatava questo metallo in ben duecento piante; come, stringendosi al regno inorganico, non passava inavvertita nel 1816 ai criterii analitici dello stesso Walgner (1).

Ma limitandomi sempre a ciò che risguarda gli animali, ci troviamo frattanto condotti al 1869, in cui il Churc ci trasporta in più gentile ambiente. È la famiglia degli uccelli quella che richiama la sua attenzione, e più propriamente il pigmento rosso delle ali di alcune specie di musofagidi, nel quale trovò la quantità media di 7,38 per 100 di ossido di rame. Depurato inoltre quel pigmento dalle sostanze eterogenee che lo accompagnano, potè stabilire ch'è costituito da un principio immediato, in cui il rame entra come elemento integrante, avendone egli determinata altresì la composizione centesimale, e dedottavi la formola corrispondente (2).

E così, avvicinandoci sempre più a' dì nostri, c' incontriamo poscia nei signori Bergeron e l'Hôte (3), i quali nel 1875 ci riconducono fra i cadaveri umani ad esplorare il fegato e i reni, dove accertano il rame normale; ma in quantità così tenue da non ottenere che grammi 0,0007 a 0,0015 di ossido di rame in grammi 800 a 1000 degli organi anzidetti.

E sopra lo stesso argomento c'intrattengono nuovamente nel 1877 i signori Raoult e Breton (4), i quali insistono nell'affermare la esistenza fisiologica del rame nel corpo dell' uomo, e lo determinano nel fegato di alcuni cadaveri in quantità di 0,003 a 0,015 per ogni chilogrammo di materia impiegata.

Nell' anno medesimo nuovi studi ci sono comunicati dal Cloez sopra il sangue di capriolo (5), che in grammi 530 gli diede gr. 0,003 di rame sotto forma di ossido.

Finalmente a rendere, per quanto sia possibile, esatto, questo ufficio di cronista, non mancherò di citare il Kingzett (6), che dichiara di avere costantemente rinvenuto tracce di rame nelle materie grasse fosforate del cervello.

Ed eccomi con ciò arrivato all'ottobre del 1879, in cui l'egregio Dr. Giunti (7) si propose di estendere, con istudii meglio ap-

(1) Compt. rend. XXIII, 12.
(2) Trans. of the R. Soc. XXI, 627.
(3) Compt. rend. LXXX, 268.
(4) Op. cit. LXXXV, 40.
(5) Bull. de la Soc. chim. de Paris—Ser. 2ª, XXVII, 195.
(6) Anim. Chem. 1878.
(7) Vegg. la già citata Gazzetta chimica italiana.

profondati la sfera delle nostre cognizioni sopra tale argomento, presentandone frattanto un primo saggio; col quale dimostra il rame nel guano dei pipistrelli, nei pipistrelli medesimi, nelle ceneri di un serpente del genere *Elaphes*, in quelle della lucertola, del riccio comune, dei gechi, d' insetti numerosi, e di altri animali appartenenti ad ordini inferiori, tra cui tre specie di lumache. Egli non si limitò inoltre alla semplice verificazione della esistenza del metallo, ma ne istituì varie determinazioni quantitative, che dettagliatamente vennero enumerate nel lavoro, ch'egli si propone di proseguire, ed al quale io non posso che sinceramente incoraggiarlo.

È ad esso che debbo anzi l'opportunità di richiamare dall'oblio quanto sopra tale argomento spetta a mio padre, nella certezza che lo stesso Dr. Giunti troverà modo di riparare, nei successivi suoi lavori, ad una dimenticanza che non in lui solo, ma nella generalità della letteratura chimica dovetti sempre deplorare.

Passiamo pertanto a vedere, se i miei lamenti abbiano serio fondamento.

Il Bizio nel 1833 annuncia l'esistenza del rame nei murici porporiferi *(M. brandaris* e *trunculus L.)* e specialmente nella spira dei medesimi (1).

A questo primo cenno fa egli immediatamente seguire l' altro suo esteso lavoro, nel quale dimostra la presenza del rame, oltrechè nei murici, in vari altri generi ed in varie altre specie di molluschi, e vi acocmpagna speciali investigazioni dirette a comprovare l'origine e lo stato del menzionato metallo in quegli esseri (2). Anzi è da queste che muove il primo passo, interessandogli assai di comprovare sperimentalmente sin da principio, che la notabile quantità di rame, esistente nei murici porporiferi, non deriva da accidentalità di alimenti, nè da sabbie che quei molluschi ingoiassero (3); e ve lo ricerca separatamente nel muco lubricante le parti esterne dell' animale, e nell' albumina sceverata dal muco e coagulata dal fuoco, e nella fibra muscolare. E rinvenutolo, non si accontenta di averne accertata la presenza, ma ne determina la quantità; e quindi nella cenere delle spire, le quali, considerate in istato di secchezza, ne somministrarono, sotto forma di ossido, 4,225 in parti 100; nella cenere del muco, il quale, per 1000 parti, ne diede 15,5 espresso

(1) Ann. delle scienze del Regno Lomb. Ven.—Bim. V e VI, 1833, pag. 364.

(2) Ann. cit.—Bim. II, 1834, p. 81.

(3) Ann. predetti, p. 82 e seguenti.

sempre in istato di ossido; in quella avuta da parti 1000 di albumina, che ne somministrò 5,2; e finalmente nella fibra muscolare, di cui 1000 parti, congruamente incenerate, contenevano 0,115 di quell'ossido.

Nè gli bastò di stabilirne le quantità e di escluderne l'accidentale introduzione nell' organismo animale, ma si spinse più oltre, chiedendo all' esperienza sotto qual forma il rame ascondasi nelle prefate sostanze, e conchiuse trovarsi a condizione di *albuminato* nelle spire, e quale *elemento remoto della materia organica* nel muco, nell'albumina, nella fibra muscolare e ne' tessuti di altri molluschi (1). E ciò affermava egli, e sperimentalmente deduceva nell'anno 1834, prevenendo le esitanze e le contrarie asserzioni, nelle quali si ebbe appresso interamente a cadere, per l'oblio cui gli studii suoi giacevano dannati!

E sempre a guida degli stessi avvedimenti, cioè di constatarne non solo l'esistenza, ma di accertarne eziandio l'intima unione nell'organica compagine, egli raccoglie, nel precitato lavoro, i risultati affermativi dei suoi studi sopra i *cerithium vulgatum ed alucaster* (2) la *cassidaria echinophora*, la *helix pomatia*, l' *ostrea plicatula* od *ostrica comune*, nelle cui branchie rinvenne il rame in quantità di gran lunga superiore a quella del rimanente del corpo, traendo egli anche da ciò occasione a notare, che *quand'anche questo metallo fosse in esse introdotto cogli alimenti è però assimilato dalle forze vitali e portato a far parte degli organi respiratorii*, e le medesime ricerche instituì egli eziandio *sulla vola jacobaea*, sul *gallo provincialis* o *mitilo mangereccio*, sul *solen siliqua e vagina*, sul *cardium edule*, sulla *venus decussata*, sulla *Cytherea erycina*, non che sul *nero della seppia* debitamente depurato da ogni materia estranea. Non parlo di altre sue ricerche sopra sostanze di origine vegetabile, e soggiungerò soltanto come, dall'insieme di tali investigazioni, fosse condotto ad affermare che *la diffusione del rame negli esseri organizzati sia poco meno estesa di quella del ferro del potassio, del sodio, e delle altre sostanze semplici spettanti al regno inorganico, le quali abbondevolmente si trovano negli animali e nei vegetabili* (3).

In tale circostanza poi, ben lungi dal richiamare dolenti storie,

(1) Ann. predetti, pag. 87 e 89.

(2) Indicati nel lavoro originale colla vecchia nomenclatura di *Murex alucoides ed alucu.*

(3) Ann. predetti, pag. 87.

ch'io non vorrei certamente disseppellite, credo però di non passare in silenzio quella solenne ripruova toccata in allora agli studii del Bizio, quando un' accanita opposizione si fece a combattere il suo trovato, in modo da condurre un autorevole sinedrio a negare il rame; laddove egli aveane perfino determinata la quantità; onde ricorso egli stesso al giudizio di apposita Commissione accordatagli dall'Ateneo di Venezia (1) n'ebbe quella splendida conferma, per la quale il rame separato dalla cenere dei murici potè venir fuso in bottoncino metallico nella nostra zecca (2). Pruova immancabile, che

(1) Ann. predetti—Bim. V. 1834, pag. 281 e seguenti, non che « *La fisica dello spettacolo della natura* etc. del Dr. B. Bizio—T. IV, p. 273— Venezia 1837.

(2) Per la rinomanza de nomi, dai quali la Commissione fu costituita, e per la specialità del fatto, riporto qui la nota inedita, con cui, dopo un primo dettagliato rapporto, essa comunicava alla Presidenza dell'Ateneo il nuovo risultato, e le accompagnava il globiccino avutone:

« Dopo i risultameti de' suoi lavori presentati all'Ateneo nell'adunanza « del giorno diciottesimo di questo mese, la Commissione sempre vo- « gliosa di ottenere, ad esaurimento del propostogli tema, tanto rame « dai murici da potersi ridurre in un bottoncino, si procurò altri due « mila e quatrocento murici, dai quali ottenne 5 once di ceneri le quali « lavate prima coll' acqua bollente per separarvi gl' idroclorati di calce « di soda e di magnesia, si ridussero a tre once e mezza. Trattate que- « ste ceneri con tanto acido idroclorico diluito da ottenerne una disso- « luzione acidula, e lasciate per 18 ore in digestione tratto tratto agi- « tandole, si è poi filtrato il liquido; e, lavato il residuo, ed unita l'ac- « qua delle lavature alla detta soluzione, risultò questa d'un bellissimo « color verde-azzurro Ciò fatto vi s'immersero alquante lamine di piombo « cilindrato, e, scorse 18 ore, la soluzione divenne scolorita, le lamine « si coprirono d'uno strato ramineo, precipitandosi al tempo stesso molte « particelle di rame al fondo del vase. Le suddette lamine poi agitate « nell'acqua, restarono in gran parte spogliate delle particelle metalli- « che, da cui erano coperte. Raccolte queste particelle di rame, ed asciu- « gate prontamente alla stufa, si volevano fondere in un crogiuolo. Il « signor Galvani, che si è assunto il maggior incarico di tutta l'opera- « zione, non possedendo un fornello atto a fondere il rame, si rivolse « al sig. Pietro Bussolin Assaggiatore in Capo di questa I. R. Zecca il « quale prestatesi gentilmente a questa operazione ottenne un botton- « cino metallico del peso di sette grani metrici crescenti.

« Crede la Commissione con quest' ultimo risultato dei suoi lavori « d'aver pienamente risolto il tema dall' illustre Presidenza propostegli colla sua lettera 29 dello scorso luglio ».

Venezia li 24 *agosto* 1834.

firmati
GIUSEPPE INNOCENTE *Direttore*
CO. NICCOLÒ CONTARINI del fu BERTUCCI
GIÒ DOMENICO DR. NARDO
STEFANO MARIANINI *Prof. di fisica*
ANTONIO GALVANI DI DOMENICO

contro l'evidenza dei fatti non valgono involture, nè cavilli di malevoli.

E finalmente, a sempre maggiore rimprovero dell'oblio cui tali studii si abbandonarono, ricorderò come mio padre non mancasse, nel 1844, di richiamarvi nuovamente l'attenzione dei chimici colle sue *Ricerche sopra il coloramento in verde delle branchie delle ostriche derivante dal rame ch'esse contengono* (1). Datosi il Valenciennes ad indagare questo fenomeno, pubblicò alcune sue investigazioni, dalle quali fu condotto ad opinare, la verdezza palesantesi talvolta in quelle branchie dipendere da una speciale materia colorante *distinta da tutte le sostanze organiche verdi finora studiate* (2). Il Bizio, che da circa un decennio avea dimostrato non solo il rame abbondevolmente rinchiuso nelle branchie dell'ostrica quale elemento ordinario della composizione organica animale, ma additato altresì il coloramento in verde di quell' organo quale un segno della esistenza di quel metallo, anche in altri molluschi, qualora il coloramento medesimo avesse ad apparire (3), non potè starsene tranquillo contro le fallaci deduzioni del Valenciennes, e le combattè coll' appoggio dei fatti antecedentemente da lui scoperti e rimasti ignorati dall'universale dei chimici, e con quello di nuovi sperimenti, che gli permisero di produrre artificialmente la colorazione delle branchie predette, stante il rame contenutovi. Senonchè gli stessi richiami ai precedenti suoi lavori, e queste stesse nuove sue indagini non sortirono miglior fortuna, e continuarono a giacere sepolti in uno, nella stessa imperdonabile dimenticanza.

E fu ben ingiusta dimenticanza; giacchè la storia, brevemente percorsa, chiaramente ci manifesta la preminenza del Bizio in quanto sino ad oggi fu trattato sopra tale argomento.

A che cosa infatti riducevansi dianzi le nostre cognizioni. Alla magra notizia data dal Sarzeau del rame trovato nel sangue e nella carne di bue, non che in quella del vitello e del castrato. Concediamogli adunque, com' è debito nostro, questa priorità di data in registrare il rame nell'organismo animale; ma quale altra estensione il Bizio non diede alle proprie ricerche, e con qual altra elevatezza di vedute? Egli dichiarò nel modo più asplicito l'assoluta diffusione del rame nel regno animale; egli non mancò di ricorrere alla bilancia per fissarne talvolta la quantità; egli, ed è ciò che ancor

(1) Memorie dell'I. R. Istituto veneto di scienze ecc. II, 277.
(2) Journ. de pharm. et de chim. Mars 1842, pag. 155.
(3) Annali delle scienze citati—Bim. II, 1834. pag. 91 e 92.

più rilieva, discusse le condizioni della sua esistenza in quegli organi, escluse l'accidentalità di questa sua dimora, e sperimentalmente comprovò trovarsi il rame immedesimato nella molecola organica, quale intrinseco elemento della medesima. E tutto ciò nell'anno 1834, in modo da non esservi alcuno dei susseguenti lavori, che sostanzialmente arrivi a porgerci nuova luce al di sopra di quella, con cui il Bizio avea già sin d'allora rischiarato un tale argomento. Talvolta c'incontrammo piuttosto, con ripetuta vicenda, in incertezze ed in contraddizioni, dirette a farci indietreggiare invece che progredire nella via da lui sì nettamente tracciata.

Notizia sui costituenti chimici dello Sterecaulon Vesavianum;

di EMANUELE PATERNO'

Nel fascicolo di ottobre del Rendiconto della R. Accademia di Napoli è inserita una memoria del Prof. Michele Coppola dal titolo: *Contribuzione alla Storia Chimica dello Sterecaulon Vesuvianum.* Dalle esperienze in essa descritte risulta che trattando il cennato lichene con latte di calce a freddo se ne estrae un composto che presenta il punto di fusione, la composizione elementare ed altri caratteri dell'acido succinico.

Nello esame chimico che da più anni vado facendo di diversi licheni, anch' io mi sono occupato dello Sterecaulon Vesuvianum, però avendo ottenuto risultati diversi di quelli del Coppola e per me d'importanza secondaria non mi sono curato di renderli di pubblica ragione.—Dopo la pubblicazione del Coppola mi sarei affrettato a farlo se non avessi sperato di potermi procurare una nuova quantità di Sterecaulon Vesuvianum col quale poter ripetere le esperienze col processo stesso del Coppola, per arrivare ad un risultato definitivo.—Ma ciò mi è stato fin'ora impossibile e quindi mi limiterò a far cenno delle prime esperienze soltanto.

Lo Sterecaulon Vesuvianum da me adoperato lo debbo alla cortesia del chiarissimo Prof. Piedicino di Roma. Potei disporne di gr. 950 e da questa quantità ricavai, per estrazione con etere in un apparecchio a spostamento, circa gr. 4 di una sostanza cristallina

quasi bianca, mentre il Coppola da 2 chilogrammi del lichene ottenne circa 2 gr. della sostanza che considera come acido succinico.

Il prodotto da me ottenuto purificato per cristallizzazione dal cloroformio, presenta il punto di fusione, l'apparenza, la solubilità nei diversi solventi ed il comportamento con gl'ipocloriti dell'*acido atranorico* estratto per la prima volta da me ed Oglialoro dalla Lecanora atra, e da me rinvenuto in seguito in altri licheni.

Ne possiede inoltre la composizione. Infatti:

Gr. 0,3465 di sostanza fornirono gr. 0,1535 di acqua e gr.0,770 di anidride carbonica, cioè in 100 parti:

Carbonio	60,60
Idrogeno	4,92

Per l'acido atranonico che ho rappresentato con la formola $C_{19}H_{18}O_8$ si calcola;

Carbonio	60,96
Idrogeno	4.81

Riserbandomi a pubblicare in seguito uno studio più completo di questo acido, dirò pel momento che la discrepanza tra i risultati miei e del Coppola potrebbe provenire dal trovarsi l'acido succinico nello Sterecaulon Vesuvianum allo stato di sale e quindi non trasportabile dall'etere nelle condizioni in cui ho operato, ma ciò non toglierebbe il fatto che al Coppola sfuggì il costituente principale dello Sterecaulon. Si potrebbe pure ammettere che l'acido succinico sia un prodotto di decomposizione dell'acido atranonico, ma questa ipotesi è contradetta dallo studio delle trasformazioni dell'acido atranorico, il quale come mostrerò in altra occasione, per l'azione della barite fornisce una sostanza affatto diversa dall'acido succinico.

SOMMARIO DI GIORNALI

Journal of the Chemical Society

1879 dal n. CXCIV al n. CXCVIII (gennaro a maggio)

1. **Ad Wurtz**—*Sulla costituzione della materia nello stato gasoso*, p. 1. (Discorso Faraday del 12 novembre 1878).

2. **H. J. H Fenton** — *Comparazione delle azioni degli ipoclorili e degl'ipobromiti sugli stessi composti azotati*, p. 12.

L'a. ha studiato l'azione dell'ipoclorito e dell'ipobromito di soda sul carbammato ammonico (preparato con CO_2 ed NH_3 secchi), sul biuret, sul carbonato di guanidina e sul nitrato di guanidina, ed ha messo in confronto i risultati di questi studii con quelli avuti per l' azione degli stessi reagenti sull'urea.

Le quantità d'azoto svolte per l'azione dell'ipoclorito e per quella dell'ipobromito sono le seguenti:

	Urea	Carbonato ammonico	Guanidina	Biuret	Sali di ammoniaca	Cianati
NaClO	1/2	1/2	2/3	1/3	tutto	niente
NaBrO	tutto	tutto	2/3	2/3	tutto	niente.

L'a. conchiude che in queste sostanze l'azoto esiste in tre stati diversi cioè: quello che è svolto dall'ipoclorito e dall'ipobromito p. es. quello svolto dal solo ipobromito a quello che non è svolto nè dall' uno nè dall' altro di questi reattivi.

L' a. spiega queste differenze ammettendo per l' urea la formola di Wanklyn e Gamgee $C{:::}\begin{cases}OH\\NH\\NH_2\end{cases}$ o quella di Heintz $\begin{matrix}O & H & H\\ \| & | & |\\ C=N & -- & N\\ & | & |\\ & H & H\end{matrix}$; pel carbammato ammonico $C{:::}\begin{cases}OH\\NH\\ONH\end{cases}$, pel biuret $\begin{matrix}OH\\ \\ NH_2\end{matrix}\!\!>C{:::}N--C\begin{cases}NH\\ \\ OH\end{cases}$ e per la guanidina $H--C{:::}N\begin{cases}NH_2\\ \\ NH_2\end{cases}$.

3. **J. B. Hannay** — *Sull'azione del bromo sul solfo*, p. 16.

Per distillazione regolata di questi due elementi possono essere ottenuti dei composti che si dissociano facilmente. È rimarchevole che nel residuo della distillazione si trova sempre del bromo.

4. **C. Rammelsberg** — *Sulla determinazione del litio mediante il fosfato sodico*, p. 18.

L'a. mostra per ripetute esperienze che il litio non si può determinare col metodo di Mayer raccomandato da Fresenius (Ann. ch. Pharm. t. 98, p. 93) cioè trattando il miscuglio dei metalli alcalini con fosfato sodico e soda caustica, poichè non si forma un fosfato di litio Li_3PO_4 come dice Mayer, ma dei composti che contengono fosfato di litio e fosfato sodico nei rapporti di 3 molecole ad 1 e di 9 mol. a 2.

È una conferma dei risultati di precedenti osservazioni dell'a.

5. **C. Rammelsberg**—*Sulla composizione dei mica di litio*, p. 19.

L'a. ripete le analisi del mica di litio ponendo gran cura nel determinare gli alcali. Per ottenere l'allumina priva di litio bisogna ripetere per molto tempo la precipitazione con ammoniaca. Il cloroplatinato potassico non contiene litio. La separazione del sodio dal litio si fa trattando i cloruri con alcool-etereo.

L'a. conchiude che i mica di litio sono composti di silicati (ossisilicati) e bisilicati isomorfi mescolati con fluosilicati analoghi.

6. **M. Kuhara**—*Sulla materia colorante rossa del Lithospermum Erythrorhizon.*

Le radici di Lithospermum vengono in commercio in masse di color porpora nell' esterno e bianco-giallastro nell'interno. Esse vennero adoperate per la tintura in *porpora di Tokio* ma fu abbandonato il loro uso dopo l'introduzione dei colori d'anilina. Queste radici furono esaurite con acqua disseccate e trattate con alcool leggermente acidulato. Svaporando la soluzione, precipitando con acetato basico di piombo, scomponendo il composto piombico con H_2S e trattando il precip. con alcool si ha la materia colorante oscura, amorfa, di splendore verde-metallico, solubile in alcool, etere, benzina, CS_2 e quasi insolubile in acqua.

Essa ha leggera reazione acida e dà risultati analitici che conducono alla formola $C_{20}H_{30}O_{10}$. L'a. prepara un sale di bario $C_{20}N_{28}BaO_{10}$ da cui per l' azione di acqua di cloro ricava una sostanza della composizione $C_{20}H_{30}O_{15}$ identica a quella che ottiene per l'azione di ac. nitrico dil sulla materia colorante primitiva. Col bromo detta materia dà un composto $C_{20}H_{25}Br_5O_{10}$ e col $PhCl_5$ dà un composto $C_{20}H_{28}Cl_2O_{10}$.

7. **E. J. Mills e G. Thomson** — *Ricerche in tintura.* Parte I. *Seta e rosanilina*, p. 26.

Gli a. sono pervenuti alle seguenti conclusioni:

1.° Quando la seta si tinge con sale di rosanilina, quel sale si deposita completamente.

2.° Che una debole soluzione bollente di sale di rosanilina può soffrire dissociazione da diventare completamente trasparente, nel quale stato pure la forza di disseccazione è completamente superata dalla seta.

2.° Per periodi di 4 giorni, alla temperatura ordinaria, un tino magenta è esaurito a interessi composti.

4.° Il grado di esaurimento di un tino magenta è ritardato dalla presenza di cloruro sodico o potassico e probabilmente egualmente per eguali pesi di questi cloruri.

8. **F. v. Mueller e L. Rummel** — *Su due nuovi alcaloidi vegetali*, p. 31.

Dall'estratto alcoolico della scorza di *Alstonia constricta* gli a. trattando con acqua acidulata e poi con ammoniaca ottengono la *alstonina*

in massa di un giallo-arancio, friabile, amara, fusibile attorno a 109° facilmente solubile nell'alcool e nell'etere e difficilmente solubile nell'acqua, di leggiera reaz. alcalina e le cui soluz. diluite hanno una forte fluorescenza bleu e precipitano con tutti i reattivi degli alcaloidi.

Dalle foglie e dei vimini di *Duboisia myoporoides* gli a. hanno estratto la *duboisina* come si estrae la nicotina dalle foglie di tabacco. È un olio giallo, più leggiera dell'acqua, di odore fortemente narcotico, di reazione alcalina, solubile nell'alcool e nell'etere ed un po anco nell'acqua.

L' idroclorato è deliquescente, precipita col bijoduro di potassio, col ioduro mercurico-potassico e bismuto-potassico, coll'acido tannico, ma non cogli altri reagenti uguali.

La duboina sarebbe molto somigliante alla nicotina.

9. **A. H. Church** — *Studio chimico sull'albinismo vegetale*, p. 32.

Numerose analisi hanno condotto ai seguenti risultati: Le ceneri di foglie bianche contengono più potassio e meno calce di quelle delle foglie verdi e non sono più povere di ferro.

Le foglie bianche di *Elaeagnus pungens* danno, per estrazione con etere, meno della metà di sostanza estrattiva relativamente a quella fornita dalle foglie verdi; circa 60 % dell'azoto delle foglie bianche non si trova in forma albuminoide, mentre nelle foglie verdi solo circa il 30 % si trova in analogo stato; l'ossalato ed il carbonato di calcio si trovano in gran quantità nelle foglie verdi, mentre mancano quasi completamente nelle foglie bianche; l' acqua contenuta nelle foglie bianche fu trovata circa il 10 % in più di quella delle verdi. Analisi fatte sulla *cuscuta trifolis* e il *trifolium pratense* hanno mostrato che il parassita e pianta madre stanno tra di loro nello stesso rapporto che le foglie bianche e le verdi giacchè il parassita contiene più acque e potassa e meno materia organica, calce e magnesia della pianta madre.

10. **F. Jones** — *Sopra un idruro di boro*, (not. prelim.) p. 41.

Scaldando un miscuglio di anidride borica e polvere di magnesio si ottiene boruro di magnesio: $B_2O_3 + 6Mg = 3MgO + B_2Mg_3$. Trattando il boruro di magnesio con ac. cloridrico o nitrico, si ottiene un gas incoloro, spontaneamente infiammabile che brucia con fiamma verde e che ha un adore sgradevolissimo. Si scioglie poco nell'acqua e la soluzione dà col nitrato d'argento un precip. bruno che contiene argento e boro.

Si decompone passando attraverso un tubo scaldato al rosso.

L'a. non l'ha ottenuto privo d'idrogeno (1).

La reazione del magnesio sull' anidride borica e convenientissima per preparare il boro. Impiegando la metà del magnesio rappresentata nella superiore equaz. e trattando il prodotto con HCl si ottiene una polvere bruna che è boro amorfo.

11. **L. T. Wright** — *Rinvenimento di taluni acidi dell' azoto tra i prodotti di combustione del gas illuminante e dell'idrogeno*, p. 42.

Da una serie di esperienze che l'a. ha fatto risulta con sicurezza che quando nell'aria priva di ammoniaca si fa bruciare gas illuminante o

(1) *Probabilmente come per l'idruro di silicio l'idruro di boro esaminato dal Jones deve la sua spontanea infiammabilità nell' aria alla presenza dell'idrogeno.* *P. S.*

idrogeno stati privati d'ammoniaca, nei prodotti della combusitone non si trova nè acido nitrico nè acido nitroso. L'origine degli acidi dell'azoto stati trovati fin'ora nell'acqua condensata bruciando gas suddetto si deve dunque all'ammoniaca libera o combinata preesistente nell'aria e dei gas stessi.

12. **C. M. Tidy** — *I processi per determinare la purezza organica delle acque potabili*, p. 46.

L'a. dà una critica dei tre processi usati maggiormente per determinare la purezza organica delle acque, cioè dal processo di *combustione*, del processo *all'ammoniaca* e del processo all'*ossigeno* e dice che il primo e l'ultimo processo danno risultati quasi concordanti, mentre il 2° dà risultati spesso variabili. Tra tutti preferisce il processo all'ossigeno che consiste nell'ossidare le materie organiche mediante permanganato potassico in presenza di ac. solforico e nel determinare l'ossigeno consumato.

13. **J. H. Gladstone ed A. Tribe** — *Ricerche sull' azione della coppia Cu-Zn sui corpi organici. Parte IX. Preparazione del zinco metile*, pag. 107.

Versando ioduro di metile sul Cu-Zn e lasciando riposare per qualche tempo si forma una massa cristallina di zinco-metiljoduro analogo al zinco etil ioduro di Frankland. Distillando questa massa a 60° in un'atmosfera d'idrogeno dà un liquido dotato di proprietà coincidente con quelle dello zinco metile di Frankland e lascia un residuo di ioduro di zinco—$2ZnICH_3 = ZnI_2 + Zn(CH_3)_2$.

14. **J. S. Humpidge e W. Burney** — *Sull'erbio e l'ittrio*, p. 111.

Gli a. allo scopo di studiare le proprietà dell'erbio e dell'ittrio hanno tentato di isolarli dalla Gadolinite col metodo di Bunsen, ma dopo una lunga serie di esperienze non sono riusciti ad avere i metalli in masse coerenti per poterne determinare il calorico specifico. L'ossido di erbio è stato ottenuto in istato abbastanza puro e mediante lo studio di esso gli a. hanno stabilito come peso atomico del metallo il num. 171,61. Con l'ittrio non si sono ottenuti buoni risultati.

15. **S. Sugiura e C. F. Cross**—*Sulla formazione del periodato di bario*, p. 118.

Gli a. avevano mostrato (sett. 1878) che facendo passare il iodio in vapore in una corrente d'aria secca sugli ossidi di bario e di calcio riscaldati si formano dei periodati basici. Ora mostrano che il periodato di bario $Ba_5I_2O_{12}$ si forma riscaldando il iodato in una corrente di aria secca, o riscaldando il ioduro in analoghe condizioni finchè non si rende libero più iodio. Gli a. conchiudono che la formazione di periodato nelle loro prime esperienze non è dovuta alla sostituzione di iodio all'ossigeno e ad una successiva ossidazione del ioduro formato, ma all'ossidazione diretta dell'iodio e all'unione delle molecole ossidate con l'ossido di bario.

Analogamente ma in modo meno marcato si comportano gli ossidi di stronzio e di calcio.

16. **W. Foster** — *L'azione degl'ipobromiti alcalini sull'ossammide, sull'urea e sul ferrocianuro potassico. Parte II.* p. 119.

L'ossammide pel trattamento con l'ipobromito dà 75 % del suo azoto

allo stato libero e il resto si trova allo stato di cianato. La reazione che avviene sarebbe la seguente:

$$4(NH_2)_2C_2O_2 + 15NaBrO + 18NaHO = 3N_2 + 2NaCNO + 8Na_2CO + 15NaBr + 17H_2O$$

Dall' urea in analoghe condizioni si hanno 92 % dell' azoto totale e il resto si trova allo stato di cianato.

Il ferrocianuro potassico bollito con ipobromito dà un liquido rosso-bruno, che ha tutti i caratteri di una soluzione di ferrato sodico e svolge inoltre dell' ossigeno. L' azoto reso libero è circa 1/3 dell'azoto totale, il resto rimane sotto forma di cianato.

17. **W. Carleton-Williams** — *I derivati del diisobutile*, p. 125.

Il d'isobutile ottenuto per l'azione del sodio sul bromo-isobutile bolle a 108°-108°,3 alla pres. ridotta di 745 mm., a — 17° è ancora liquido, a p. sp. 0,7088 a 0° e 0,626 a 100°, la densità di vapore che conduce alla formola C_8H_{18} e l' indice di rifrazione = 1,3901 a 16° per la linea rossa del potassio e 1,3943 per quella del sodio.

Sono stati ottenuti un miscuglio di cloruri primarii col metodo di Schorlemmer da essi gli acetati e poi gli alcooli corrispondenti.

L'alcool isoprimario $C_8H_{17}.OH$ ha un odore simile a quello d'arancio e un sapore bruciante, resta liquido a — 17° e bolle a 179-180° sotto la pres. non ridotta di 765 mm. Il peso specifico è 0,841 a 0° e 0,767 a 100°.

L' alcool isosecondario si forma in piccola dose, bolle a 160-173°, a 755 mm., rimane liquido a — 17°, ha il peso specif. 0,820 a 15° e 793 a 50° cosicchè è più leggiero del primo ed ha un coefficiente di dilatazione maggiore.

L'ossidazione dell'alcool isoprimario dà *acido isooctoico* $C_8H_{16}O_2$ olio, bollente a 218-220° sotto la pres. di 767 mm, che non si solidifica a — 17° solubile nell'alcool e nell' etere, pochissimo solubile nell'acqua e che ha il p. sp. 0,926 a 0° e 0,846 a 100°. Di quest'acido l'a. prepara i sali di sodio potassio, argento, magnesio, zinco e stronzio. *L'etere etilico* $C_8H_{15}O_2.C_2H_5$ è liquido più leggiero dell' acqua, bollente a 175°. L' *etere diisobutilico* $C_8H_{15}O_2C_8H_{17}$ si forma in piccola quantità nell'ossidaz. dell'alcool primario ed è un liquido incoloro, bollente a 278-281°.

L' alcool isosecondario ossidato dà un acetone $C_8H_{16}O$ che bolle a 159-161° sotto la pres. di 743,2 mm. ed ha il p. sp. 0,865 a 14°. Quest'acetone resta liquido a — 17° e per ossidazione si scinde in acido acetico e probabilmente in ac. isobutirico.

18. **E. Frankland ed A. Lawrance** — *Sullo stannoetile*, p. 130.

Gli a. conchiudono nel seguente modo il loro lavoro:

1. Lo stanno-etile si può preparare molto convenientemente per l'azione dello zinco-etile sul cloruro stannoso; esso non agisce a 180° con l' alluminio, il sodio, il magnesio, l'acetone e l' ossalato etilico, e non subisce alterazione per prolungato contatto coi gas seguenti: ammoniaca anidride carbonica, ossido di carbonio, ossido nitrico, ossigeno ed idrogeno solforato. Lo stannoetite assorbe lentamente l' anidride solforosa e sia o no in contatto di aria atmosferica, si formano allora due corpi uno olioso che consta principalmente di etilsolfonato stannotrietilico

contro l'evidenza dei fatti non valgono involture, nè cavilli di malevoli.

E finalmente, a sempre maggiore rimprovero dell'oblio cui tali studii si abbandonarono, ricorderò come mio padre non mancasse, nel 1844, di richiamarvi nuovamente l'attenzione dei chimici colle sue *Ricerche sopra il coloramento in verde delle branchie delle ostriche derivante dal rame ch'esse contengono* (1). Datosi il Valenciennes ad indagare questo fenomeno, pubblicò alcune sue investigazioni, dalle quali fu condotto ad opinare, la verdezza palesantesi talvolta in quelle branchie dipendere da una speciale materia colorante *distinta da tutte le sostanze organiche verdi finora studiate* (2). Il Bizio, che da circa un decennio avea dimostrato non solo il rame abbondevolmente rinchiuso nelle branchie dell'ostrica quale elemento ordinario della composizione organica animale, ma additato altresì il coloramento in verde di quell' organo quale un segno della esistenza di quel metallo, anche in altri molluschi, qualora il coloramento medesimo avesse ad apparire (3), non potè starsene tranquillo contro le fallaci deduzioni del Valenciennes, e le combattè coll' appoggio dei fatti antecedentemente da lui scoperti e rimasti ignorati dall'universale dei chimici, e con quello di nuovi sperimenti, che gli permisero di produrre artificialmente la colorazione delle branchie predette, stante il rame contenutovi. Senonchè gli stessi richiami ai precedenti suoi lavori, e queste stesse nuove sue indagini non sortirono miglior fortuna, e continuarono a giacere sepolti in uno, nella stessa imperdonabile dimenticanza.

E fu ben ingiusta dimenticanza; giacchè la storia, brevemente percorsa, chiaramente ci manifesta la preminenza del Bizio in quanto sino ad oggi fu trattato sopra tale argomento.

A che cosa infatti riducevansi dianzi le nostre cognizioni. Alla magra notizia data dal Sarzeau del rame trovato nel sangue e nella carne di bue, non che in quella del vitello e del castrato. Concediamogli adunque, com' è debito nostro, questa priorità di data in registrare il rame nell'organismo animale; ma quale altra estensione il Bizio non diede alle proprie ricerche, e con qual altra elevatezza di vedute? Egli dichiarò nel modo più asplicito l'assoluta diffusione del rame nel regno animale; egli non mancò di ricorrere alla bilancia per fissarne talvolta la quantità; egli, ed è ciò che ancor

(1) Memorie dell'I. R. Istituto veneto di scienze ecc. II, 277.
(2) Journ. de pharm. et de chim. Mars 1842, pag. 155.
(3) Annali delle scienze citati—Bim. II, 1834. pag. 91 e 92.

più rilieva, discusse le condizioni della sua esistenza in quegli organi, escluse l'accidentalità di questa sua dimora, e sperimentalmente comprovò trovarsi il rame immedesimato nella molecola organica, quale intrinseco elemento della medesima. E tutto ciò nell'anno 1834, in modo da non esservi alcuno dei susseguenti lavori, che sostanzialmente arrivi a porgerci nuova luce al di sopra di quella, con cui il Bizio avea già sin d'allora rischiarato un tale argomento. Talvolta c'incontrammo piuttosto, con ripetuta vicenda, in incertezze ed in contraddizioni, dirette a farci indietreggiare invece che progredire nella via da lui sì nettamente tracciata.

Notizia sui costituenti chimici dello Sterecaulon Vesavianum;

di EMANUELE PATERNO'

Nel fascicolo di ottobre del Rendiconto della R. Accademia di Napoli è inserita una memoria del Prof. Michele Coppola dal titolo: *Contribuzione alla Storia Chimica dello Sterecaulon Vesuvianum.* Dalle esperienze in essa descritte risulta che trattando il cennato lichene con latte di calce a freddo se ne estrae un composto che presenta il punto di fusione, la composizione elementare ed altri caratteri dell'acido succinico.

Nello esame chimico che da più anni vado facendo di diversi licheni, anch' io mi sono occupato dello Sterecaulon Vesuvianum, però avendo ottenuto risultati diversi di quelli del Coppola e per me d'importanza secondaria non mi sono curato di renderli di pubblica ragione.—Dopo la pubblicazione del Coppola mi sarei affrettato a farlo se non avessi sperato di potermi procurare una nuova quantità di Stercaulon Vesuvianum col quale poter ripetere le esperienze col processo stesso del Coppola, per arrivare ad un risultato definitivo.—Ma ciò mi è stato fin'ora impossibile e quindi mi limiterò a far cenno delle prime esperienze soltanto.

Lo Sterecaulon Vesuvianum da me adoperato lo debbo alla cortesia del chiarissimo Prof. Piedicino di Roma. Potei disporne di gr. 950 e da questa quantità ricavai, per estrazione con etere in un apparecchio a spostamento, circa gr. 4 di una sostanza cristallina

quasi bianca, mentre il Coppola da 2 chilogrammi del lichene ottenne circa 2 gr. della sostanza che considera come acido succinico.

Il prodotto da me ottenuto purificato per cristallizzazione dal cloroformio, presenta il punto di fusione, l'apparenza, la solubilità nei diversi solventi ed il comportamento con gl'ipocloriti dell'*acido atranorico* estratto per la prima volta da me ed Oglialoro dalla Lecanora atra, e da me rinvenuto in seguito in altri licheni.

Ne possiede inoltre la composizione. Infatti:

Gr. 0,3465 di sostanza fornirono gr. 0,1535 di acqua e gr.0,770 di anidride carbonica, cioè in 100 parti:

Carbonio	60,60
Idrogeno	4,92

Per l'acido atranonico che ho rappresentato con la formola $C_{19}H_{18}O_8$ si calcola;

Carbonio	60,96
Idrogeno	4.81

Riserbandomi a pubblicare in seguito uno studio più completo di questo acido, dirò pel momento che la discrepanza tra i risultati miei e del Coppola potrebbe provenire dal trovarsi l'acido succinico nello Sterecaulon Vesuvianum allo stato di sale e quindi non trasportabile dall'etere nelle condizioni in cui ho operato, ma ciò non toglierebbe il fatto che al Coppola sfuggì il costituente principale dello Sterecaulon. Si potrebbe pure ammettere che l'acido succinico sia un prodotto di decomposizione dell'acido atranonico, ma questa ipotesi è contradetta dallo studio delle trasformazioni dell'acido atranorico, il quale come mostrerò in altra occasione, per l'azione della barite fornisce una sostanza affatto diversa dall'acido succinico.

SOMMARIO DI GIORNALI

Journal of the Chemical Society

1879 dal n. CXCIV al n. CXCVIII (gennaro a maggio)

1. **Ad Wurtz**—*Sulla costituzione della materia nello stato gasoso*, p. 1. (Discorso Faraday del 12 novembre 1878).

2. **H. J. H Fenton** — *Comparazione delle azioni degli ipocloriti e degl'ipobromiti sugli stessi composti azotati*, p. 12.

L'a. ha studiato l'azione dell'ipoclorito e dell'ipobromito di soda sul carbammato ammonico (preparato con CO_2 ed NH_3 secchi), sul biuret, sul carbonato di guanidina e sul nitrato di guanidina, ed ha messo in confronto i risultati di questi studii con quelli avuti per l'azione degli stessi reagenti sull'urea.

Le quantità d'azoto svolte per l'azione dell'ipoclorito e per quella dell'ipobromito sono le seguenti:

	Urea	Carbonato ammonico	Guanidina	Biuret	Sali di ammoniaca	Cianati
NaClO	1/2	1/2	2/3	1/3	tutto	niente
NaBrO	tutto	tutto	2/3	2/3	tutto	niente.

L'a. conchiude che in queste sostanze l'azoto esiste in tre stati diversi cioè: quello che è svolto dall'ipoclorito e dall'ipobromito p. es. quello svolto dal solo ipobromito a quello che non è svolto nè dall'uno nè dall'altro di questi reattivi.

L'a. spiega queste differenze ammettendo per l'urea la formola di Wanklyn e Gamgee $C{:}{:}\begin{smallmatrix}OH\\NH\\NH_2\end{smallmatrix}$ o quella di Heintz $\begin{smallmatrix}O\\\|\\C\end{smallmatrix}{=}\begin{smallmatrix}H\\|\\N\\|\\H\end{smallmatrix}{-}{-}\begin{smallmatrix}H\\|\\N\\|\\H\end{smallmatrix}$; pel carbammato ammonico $C{:}{:}\begin{smallmatrix}OH\\NH\\ONH\end{smallmatrix}$, pel biuret $\begin{smallmatrix}OH\\NH_2\end{smallmatrix}{>}C{:}{:}N{-}{-}C\begin{smallmatrix}NH\\OH\end{smallmatrix}$ e per la guanidina $H{-}{-}C{:}{:}N\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix}$.

3. **J. B. Hannay** — *Sull'azione del bromo sul solfo*, p. 16.

Per distillazione regolata di questi due elementi possono essere ottenuti dei composti che si dissociano facilmente. È rimarchevole che nel residuo della distillazione si trova sempre del bromo.

4. **C. Rammelsberg** — *Sulla determinazione del litio mediante il fosfato sodico*, p. 18.

L'a. mostra per ripetute esperienze che il litio non si può determinare col metodo di Mayer raccomandato da Fresenius (Ann. ch. Pharm. t. 98, p. 93) cioè trattando il miscuglio dei metalli alcalini con fosfato sodico e soda caustica, poichè non si forma un fosfato di litio Li_3PO_4 come dice Mayer, ma dei composti che contengono fosfato di litio e fosfato sodico nei rapporti di 3 molecole ad 1 e di 9 mol. a 2.

È una conferma dei risultati di precedenti osservazioni dell'a.

5. **C. Rammelsberg**—*Sulla composizione dei mica di litio*, p. 19.

L'a. ripete le analisi del mica di litio ponendo gran cura nel determinare gli alcali. Per ottenere l'allumina priva di litio bisogna ripetere per molto tempo la precipitazione con ammoniaca. Il cloroplatinato potassico non contiene litio. La separazione del sodio dal litio si fa trattando i cloruri con alcool-etereo.

L'a. conchiude che i mica di litio sono composti di silicati (ossisilicati) e bisilicati isomorfi mescolati con fluosilicati analoghi.

6. **M. Kuhara**—*Sulla materia colorante rossa del Lithospermum Erythrorhizon.*

Le radici di Lithospermum vengono in commercio in masse di color porpora nell'esterno e bianco-giallastro nell'interno. Esse vennero adoperate per la tintura in *porpora di Tokio* ma fu abbandonato il loro uso dopo l'introduzione dei colori d'anilina. Queste radici furono esaurite con acqua disseccate e trattate con alcool leggermente acidulato. Svaporando la soluzione, precipitando con acetato basico di piombo, scomponendo il composto piombico con H_2S e trattando il precip. con alcool si ha la materia colorante oscura, amorfa, di splendore verde-metallico, solubile in alcool, etere, benzina, CS_2 e quasi insolubile in acqua.

Essa ha leggera reazione acida e dà risultati analitici che conducono alla formola $C_{20}H_{30}O_{10}$. L'a. prepara un sale di bario $C_{20}N_{28}BaO_{10}$ da cui per l'azione di acqua di cloro ricava una sostanza della composizione $C_{20}H_{30}O_{15}$ identica a quella che ottiene per l'azione di ac. nitrico dil sulla materia colorante primitiva. Col bromo detta materia dà un composto $C_{20}H_{25}Br_5O_{10}$ e col $PhCl_5$ dà un composto $C_{20}H_{28}Cl_2O_{10}$.

7. **E. J. Mills e G. Thomson** — *Ricerche in tintura.* Parte I. *Seta e rosanilina*, p. 26.

Gli a. sono pervenuti alle seguenti conclusioni:

1.° Quando la seta si tinge con sale di rosanilina, quel sale si deposita completamente.

2.° Che una debole soluzione bollente di sale di rosanilina può soffrire dissociazione da diventare completamente trasparente, nel quale stato pure la forza di disseccazione è completamente superata dalla seta.

2.° Per periodi di 4 giorni, alla temperatura ordinaria, un tino magenta è esaurito a interessi composti.

4.° Il grado di esaurimento di un tino magenta è ritardato dalla presenza di cloruro sodico o potassico e probabilmente egualmente per eguali pesi di questi cloruri.

8. **F. v. Mueller e L. Rummel** — *Su due nuovi alcaloidi vegetali*, p. 31.

Dall'estratto alcoolico della scorza di *Alstonia constricta* gli a. trattando con acqua acidulata e poi con ammoniaca ottengono la *alstonina*

in massa di un giallo-arancio, friabile, amara, fusibile attorno a 100° facilmente solubile nell'alcool e nell'etere e difficilmente solubile nell'acqua, di leggiera reaz. alcalina e le cui soluz. diluite hanno una forte fluorescenza bleu e precipitano con tutti i reattivi degli alcaloidi.

Dalle foglie e dei vimini di *Duboisia myoporoides* gli a. hanno estratto la *duboisina* come si estrae la nicotina dalle foglie di tabacco. È un olio giallo, più leggiera dell'acqua, di odore fortemente narcotico, di reazione alcalina, solubile nell'alcool e nell'etere ed un po anco nell'acqua.

L' idroclorato è deliquescente, precipita col bijoduro di potassio, col ioduro mercurico-potassico e bismuto-potassico, coll'acido tannico, ma non cogli altri reagenti uguali.

La duboina sarebbe molto somigliante alla nicotina.

9. **A. H. Church** — *Studio chimico sull'albinismo vegetale*, p. 32.

Numerose analisi hanno condotto ai seguenti risultati: Le ceneri di foglie bianche contengono più potassio e meno calce di quelle delle foglie verdi e non sono più povere di ferro.

Le foglie bianche di *Elaeagnus pungens* danno, per estrazione con etere, meno della metà di sostanza estrattiva relativamente a quella fornita dalle foglie verdi; circa 60 % dell'azoto delle foglie bianche non si trova in forma albuminoide, mentre nelle foglie verdi solo circa il 30 % si trova in analogo stato; l'ossalato ed il carbonato di calcio si trovano in gran quantità nelle foglie verdi, mentre mancano quasi completamente nelle foglie bianche; l' acqua contenuta nelle foglie bianche fu trovata circa il 10 % in più di quella delle verdi. Analisi fatte sulla *cuscuta trifolis* e il *trifolium pratense* hanno mostrato che il parassita e pianta madre stanno tra di loro nello stesso rapporto che le foglie bianche e le verdi giacchè il parassita contiene più acque e potassa e meno materia organica, calce e magnesia della pianta madre.

10. **F. Jones** — *Sopra un idruro di boro*, (not. prelim.) p. 41.

Scaldando un miscuglio di anidride borica e polvere di magnesio si ottiene boruro di magnesio: $B_2O_3 + 6Mg = 3MgO + B_2Mg_3$. Trattando il boruro di magnesio con ac. cloridrico o nitrico, si ottiene un gas incoloro, spontaneamente inflammabile che brucia con fiamma verde e che ha un adore sgradevolissimo. Si scioglie poco nell'acqua e la soluzione dà col nitrato d'argento un precip. bruno che contiene argento e boro.

Si decompone passando attraverso un tubo scaldato al rosso.

L'a. non l'ha ottenuto privo d'idrogeno (1).

La reazione del magnesio sull' anidride borica e convenientissima per preparare il boro. Impiegando la metà del magnesio rappresentata nella superiore equaz. e trattando il prodotto con HCl si ottiene una polvere bruna che è boro amorfo.

11. **L. T. Wright** — *Rinvenimento di taluni acidi dell' azoto tra i prodotti di combustione del gas illuminante e dell'idrogeno*, p. 42.

Da una serie di esperienze che l'a. ha fatto risulta con sicurezza che quando nell'aria priva di ammoniaca si fa bruciare gas illuminante o

(1) *Probabilmente come per l'idruro di silicio l'idruro di boro esaminato dal Jones deve la sua spontanea inflammabilità nell' aria alla presenza dell'idrogeno.* *P. S.*

idrogeno stati privati d'ammoniaca, nei prodotti della combusitone non si trova nè acido nitrico nè acido nitroso. L'origine degli acidi dell'azoto stati trovati fin'ora nell'acqua condensata bruciando gas suddetto si deve dunque all'ammoniaca libera o combinata preesistente nell'aria e dei gas stessi.

12. **C. M. Tidy** — *I processi per determinare la purezza organica delle acque potabili*, p. 46.

L'a. dà una critica dei tre processi usati maggiormente per determinare la purezza organica delle acque, cioè dal processo di *combustione*, del processo *all'ammoniaca* e del processo all'*ossigeno* e dice che il primo e l'ultimo processo danno risultati quasi concordanti, mentre il 2° dà risultati spesso variabili. Tra tutti preferisce il processo all'ossigeno che consiste nell'ossidare le materie organiche mediante permanganato potassico in presenza di ac. solforico e nel determinare l'ossigeno consumato.

13. **J. H. Gladstone ed A. Tribe** — *Ricerche sull' azione della coppia Cu-Zn sui corpi organici. Parte IX. Preparazione del zinco metile*, pag. 107.

Versando ioduro di metile sul Cu-Zn e lasciando riposare per qualche tempo si forma una massa cristallina di zinco-metiljoduro analogo al zinco etil ioduro di Frankland. Distillando questa massa a 60° in un'atmosfera d'idrogeno dà un liquido dotato di proprietà coincidente con quelle dello zinco metile di Frankland e lascia un residuo di ioduro di zinco—$2ZnICH_3 = ZnI_2 + Zn(CH_3)_2$.

14. **J. S. Humpidge e W. Burney** — *Sull'erbio e l'ittrio*, p. 111.

Gli a. allo scopo di studiare le proprietà dell'erbio e dell'ittrio hanno tentato di isolarli dalla Gadolinite col metodo di Bunsen, ma dopo una lunga serie di esperienze non sono riusciti ad avere i metalli in masse coerenti per poterne determinare il calorico specifico. L'ossido di erbio è stato ottenuto in istato abbastanza puro e mediante lo studio di esso gli a. hanno stabilito come peso atomico del metallo il num. 171,61. Con l'ittrio non si sono ottenuti buoni risultati.

15. **S. Sugiura e C. F. Cross**—*Sulla formazione del periodato di bario*, p. 118.

Gli a. avevano mostrato (sett. 1878) che facendo passare il iodio in vapore in una corrente d'aria secca sugli ossidi di bario e di calcio riscaldati si formano dei periodati basici. Ora mostrano che il periodato di bario $Ba_5I_2O_{12}$ si forma riscaldando il iodato in una corrente di aria secca, o riscaldando il ioduro in analoghe condizioni finchè non si rende libero più iodio. Gli a. conchiudono che la formazione di periodato nelle loro prime esperienze non è dovuta alla sostituzione di iodio all'ossigeno e ad una successiva ossidazione del ioduro formato, ma all'ossidazione diretta dell'iodio e all'unione delle molecole ossidate con l'ossido di bario.

Analogamente ma in modo meno marcato si comportano gli ossidi di stronzio e di calcio.

16. **W. Foster** — *L'azione degl'ipobromiti alcalini sull'ossammide, sull'urea e sul ferrocianuro potassico. Parte II.* p. 119.

L'ossammide pel trattamento con l'ipobromito dà 75 % del suo azoto

allo stato libero e il resto si trova allo stato di cianato. La reazione che avviene sarebbe la seguente:

$$4(NH_2)_2C_2O_2 + 15NaBrO + 18NaHO = 3N_2 + 2NaCNO + 8Na_2CO + 15NaBr + 17H_2O$$

Dall' urea in analoghe condizioni si hanno 92 % dell' azoto totale e il resto si trova allo stato di cianato.

Il ferrocianuro potassico bollito con ipobromito dà un liquido rosso-bruno, che ha tutti i caratteri di una soluzione di ferrato sodico e svolge inoltre dell' ossigeno. L' azoto reso libero è circa $1/3$ dell'azoto totale, il resto rimane sotto forma di cianato.

17. **W. Carleton-Williams** — *I derivati del diisobutile*, p. 125.

Il d'isobutile ottenuto per l'azione del sodio sul bromo-isobitile bolle a 108°-108°,3 alla pres. ridotta di 745 mm., a — 17° è ancora liquido, a p. sp. 0,7088 a 0° e 0,626 a 100°, la densità di vapore che conduce alla formola C_8H_{18} e l' indice di rifrazione = 1,3901 a 16° per la linea rossa del potassio e 1,3943 per quella del sodio.

Sono stati ottenuti un miscuglio di cloruri primarii col metodo di Schorlemmer da essi gli acetati e poi gli alcooli corrispondenti.

L'alcool isoprimario $C_8H_{17}.OH$ ha un odore simile a quello d'arancio e un sapore bruciante, resta liquido a — 17° e bolle a 179-180° sotto la pres. non ridotta di 765 mm. Il peso specifico è 0,841 a 0° e 0,767 a 100°.

L' alcool isosecondario si forma in piccola dose, bolle a 160-173°, a 755 mm., rimane liquido a — 17°, ha il peso specif. 0,820 a 15° e 793 a 50° cosicchè è più leggiero del primo ed ha un coefficiente di dilatazione maggiore.

L'ossidazione dell'alcool isoprimario dà *acido isooctoico* $C_8H_{16}O_2$ olio, bollente a 218-220° sotto la pres. di 767 mm, che non si solidifica a — 17° solubile nell'alcool e nell' etere, pochissimo solubile nell'acqua e che ha il p. sp. 0,926 a 0° e 0,846 a 100°. Di quest'acido l'a. prepara i sali di sodio potassio, argento, magnesio, zinco e stronzio. *L'etere etilico* $C_8H_{15}O_2.C_2H_5$ è liquido più leggiero dell' acqua, bollente a 175°. L' *etere diisobutilico* $C_8H_{15}O_2C_8H_{17}$ si forma in piccola quantità nell'ossidaz. dell'alcool primario ed è un liquido incoloro, bollente a 278-281°.

L' alcool isosecondario ossidato dà un acetone $C_8H_{16}O$ che bolle a 159-161° sotto la pres. di 743,2 mm. ed ha il p. sp. 0,865 a 14°. Quest'acetone resta liquido a — 17° e per ossidazione si scinde in acido acetico e probabilmente in ac. isobutirico.

18. **E. Frankland ed A. Lawrance** — *Sullo stannoetile*, p. 130.

Gli a. conchiudono nel seguente modo il loro lavoro:

1. Lo stanno-etile si può preparare molto convenientemente per l'azione dello zinco-etile sul cloruro stannoso; esso non agisce a 180° con l' alluminio, il sodio, il magnesio, l'acetone e l' ossalato etilico, e non subisce alterazione per prolungato contatto coi gas seguenti: ammoniaca anidride carbonica, ossido di carbonio, ossido nitrico, ossigeno ed idrogeno solforato. Lo stannoetite assorbe lentamente l' anidride solforosa e sia o no in contatto di aria atmosferica, si formano allora due corpi uno olioso che consta principalmente di etilsolfonato stannotrietilico

contro l'evidenza dei fatti non valgono involture, nè cavilli di malevoli.

E finalmente, a sempre maggiore rimprovero dell'oblio cui tali studii si abbandonarono, ricorderò come mio padre non mancasse, nel 1844, di richiamarvi nuovamente l'attenzione dei chimici colle sue *Ricerche sopra il coloramento in verde delle branchie delle ostriche derivante dal rame ch'esse contengono* (1). Datosi il Valenciennes ad indagare questo fenomeno, pubblicò alcune sue investigazioni, dalle quali fu condotto ad opinare, la verdezza palesantesi talvolta in quelle branchie dipendere da una speciale materia colorante *distinta da tutte le sostanze organiche verdi finora studiate* (2). Il Bizio, che da circa un decennio avea dimostrato non solo il rame abbondevolmente rinchiuso nelle branchie dell'ostrica quale elemento ordinario della composizione organica animale, ma additato altresì il coloramento in verde di quell' organo quale un segno della esistenza di quel metallo, anche in altri molluschi, qualora il coloramento medesimo avesse ad apparire (3), non potè starsene tranquillo contro le fallaci deduzioni del Valenciennes, e le combattè coll' appoggio dei fatti antecedentemente da lui scoperti e rimasti ignorati dall'universale dei chimici, e con quello di nuovi sperimenti, che gli permisero di produrre artificialmente la colorazione delle branchie predette, stante il rame contenutovi. Senonchè gli stessi richiami ai precedenti suoi lavori, e queste stesse nuove sue indagini non sortirono miglior fortuna, e continuarono a giacere sepolti in uno, nella stessa imperdonabile dimenticanza.

E fu ben ingiusta dimenticanza; giacchè la storia, brevemente percorsa, chiaramente ci manifesta la preminenza del Bizio in quanto sino ad oggi fu trattato sopra tale argomento.

A che cosa infatti riducevansi dianzi le nostre cognizioni. Alla magra notizia data dal Sarzeau del rame trovato nel sangue e nella carne di bue, non che in quella del vitello e del castrato. Concediamogli adunque, com' è debito nostro, questa priorità di data in registrare il rame nell'organismo animale; ma quale altra estensione il Bizio non diede alle proprie ricerche, e con qual altra elevatezza di vedute? Egli dichiarò nel modo più asplicito l'assoluta diffusione del rame nel regno animale; egli non mancò di ricorrere alla bilancia per fissarne talvolta la quantità; egli, ed è ciò che ancor

(1) Memorie dell'I. R. Istituto veneto di scienze ecc. II, 277.
(2) Journ. de pharm. et de chim. Mars 1842, pag. 155.
(3) Annali delle scienze citati—Bim. II, 1834. pag. 91 e 92.

più rilieva, discusse le condizioni della sua esistenza in quegli organi, escluse l'accidentalità di questa sua dimora, e sperimentalmente comprovò trovarsi il rame immedesimato nella molecola organica, quale intrinseco elemento della medesima. E tutto ciò nell'anno 1834, in modo da non esservi alcuno dei susseguenti lavori, che sostanzialmente arrivi a porgerci nuova luce al di sopra di quella, con cui il Bizio avea già sin d'allora rischiarato un tale argomento. Talvolta c'incontrammo piuttosto, con ripetuta vicenda, in incertezze ed in contraddizioni, dirette a farci indietreggiare invece che progredire nella via da lui sì nettamente tracciata.

Notizia sui costituenti chimici dello Sterecaulon Vesavianum;

di EMANUELE PATERNO'

Nel fascicolo di ottobre del Rendiconto della R. Accademia di Napoli è inserita una memoria del Prof. Michele Coppola dal titolo: *Contribuzione alla Storia Chimica dello Sterecaulon Vesuvianum.* Dalle esperienze in essa descritte risulta che trattando il cennato lichene con latte di calce a freddo se ne estrae un composto che presenta il punto di fusione, la composizione elementare ed altri caratteri dell'acido succinico.

Nello esame chimico che da più anni vado facendo di diversi licheni, anch' io mi sono occupato dello Sterecaulon Vesuvianum, però avendo ottenuto risultati diversi di quelli del Coppola e per me d'importanza secondaria non mi sono curato di renderli di pubblica ragione.—Dopo la pubblicazione del Coppola mi sarei affrettato a farlo se non avessi sperato di potermi procurare una nuova quantità di Sterecaulon Vesuvianum col quale poter ripetere le esperienze col processo stesso del Coppola, per arrivare ad un risultato definitivo.—Ma ciò mi è stato fin'ora impossibile e quindi mi limiterò a far cenno delle prime esperienze soltanto.

Lo Sterecaulon Vesuvianum da me adoperato lo debbo alla cortesia del chiarissimo Prof. Piedicino di Roma. Potei disporne di gr. 950 e da questa quantità ricavai, per estrazione con etere in un apparecchio a spostamento, circa gr. 4 di una sostanza cristallina

quasi bianca, mentre il Coppola da 2 chilogrammi del lichene ottenne circa 2 gr. della sostanza che considera come acido succinico.

Il prodotto da me ottenuto purificato per cristallizzazione dal cloroformio, presenta il punto di fusione, l'apparenza, la solubilità nei diversi solventi ed il comportamento con gl'ipocloriti dell'*acido atranorico* estratto per la prima volta da me ed Oglialoro dalla Lecanora atra, e da me rinvenuto in seguito in altri licheni.

Ne possiede inoltre la composizione. Infatti:

Gr. 0,3465 di sostanza fornirono gr. 0,1535 di acqua e gr.0,770 di anidride carbonica, cioè in 100 parti:

Carbonio	60,60
Idrogeno	4,92

Per l' acido atranonico che ho rappresentato con la formola $C_{19}H_{18}O_8$ si calcola;

Carbonio	60,96
Idrogeno	4.81

Riserbandomi a pubblicare in seguito uno studio più completo di questo acido, dirò pel momento che la discrepanza tra i risultati miei e del Coppola potrebbe provenire dal trovarsi l'acido succinico nello Sterecaulon Vesuvianum allo stato di sale e quindi non trasportabile dall'etere nelle condizioni in cui ho operato, ma ciò non toglierebbe il fatto che al Coppola sfuggì il costituente principale dello Sterecaulon. Si potrebbe pure ammettere che l'acido succinico sia un prodotto di decomposizione dell'acido atranonico, ma questa ipotesi è contradetta dallo studio delle trasformazioni dell' acido atranorico, il quale come mostrerò in altra occasione, per l'azione della barite fornisce una sostanza affatto diversa dall'acido succinico.

SOMMARIO DI GIORNALI

Journal of the Chemical Society

1879 dal n. CXCIV al n. CXCVIII (gennaro a maggio)

1. **Ad Wurtz**—*Sulla costituzione della materia nello stato gasoso*, p. 1. (Discorso Faraday del 12 novembre 1878).

2. **H. J. H Fenton** — *Comparazione delle azioni degli ipoclorili e degl'ipobromiti sugli stessi composti azotati*, p. 12.

L'a. ha studiato l'azione dell'ipoclorito e dell'ipobromito di soda sul carbammato ammonico (preparato con CO_2 ed NH_3 secchi), sul biuret, sul carbonato di guanidina e sul nitrato di guanidina, ed ha messo in confronto i risultati di questi studii con quelli avuti per l'azione degli stessi reagenti sull'urea.

Le quantità d'azoto svolte per l'azione dell'ipoclorito e per quella dell'ipobromito sono le seguenti:

	Urea	Carbonato ammonico	Guanidina	Biuret	Sali di ammoniaca	Cianati
NaClO	$1/2$	$1/2$	$2/3$	$1/3$	tutto	niente
NaBrO	tutto	tutto	$2/3$	$2/3$	tutto	niente.

L'a. conchiude che in queste sostanze l'azoto esiste in tre stati diversi cioè: quello che è svolto dall'ipoclorito e dall'ipobromito p. es. quello svolto dal solo ipobromito a quello che non è svolto nè dall'uno nè dall'altro di questi reattivi.

L'a. spiega queste differenze ammettendo per l'urea la formola di Wanklyn e Gamgee $C{=}NH\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases}$ o quella di Heintz $\begin{matrix}O & H & H\\ \| & | & |\\ C{=}N & {-}{-} & N\\ & | & |\\ & H & H\end{matrix}$; pel carbammato ammonico $C{=}NH\begin{cases}OH\\ONH\end{cases}$, pel biuret $\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\!\!>C{=}N{-}{-}C\begin{cases}NH\\OH\end{cases}$ e per la guanidina $H{-}{-}C{\equiv}N\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$.

3. **J. B. Hannay** — *Sull'azione del bromo sul solfo*, p. 16.

Per distillazione regolata di questi due elementi possono essere ottenuti dei composti che si dissociano facilmente. È rimarchevole che nel residuo della distillazione si trova sempre del bromo.

4. **C. Rammelsberg** — *Sulla determinazione del litio mediante il fosfato sodico*, p. 18.

L'a. mostra per ripetute esperienze che il litio non si può determinare col metodo di Mayer raccomandato da Fresenius (Ann. ch. Pharm. t. 98, p. 93) cioè trattando il miscuglio dei metalli alcalini con fosfato sodico e soda caustica, poichè non si forma un fosfato di litio Li_3PO_4 come dice Mayer, ma dei composti che contengono fosfato di litio e fosfato sodico nei rapporti di 3 molecole ad 1 e di 9 mol. a 2.

È una conferma dei risultati di precedenti osservazioni dell'a.

5. **C. Rammelsberg**—*Sulla composizione dei mica di litio*, p. 19.

L'a. ripete le analisi del mica di litio ponendo gran cura nel determinare gli alcali. Per ottenere l'allumina priva di litio bisogna ripetere per molto tempo la precipitazione con ammoniaca. Il cloroplatinato potassico non contiene litio. La separazione del sodio dal litio si fa trattando i cloruri con alcool-etereo.

L'a. conchiude che i mica di litio sono composti di silicati (ossisilicati) e bisilicati isomorfi mescolati con fluosilicati analoghi.

6. **M. Kuhara**—*Sulla materia colorante rossa del Lithospermum Erythrorhizon.*

Le radici di Lithospermum vengono in commercio in masse di color porpora nell' esterno e bianco-giallastro nell'interno. Esse vennero adoperate per la tintura in *porpora di Tokio* ma fu abbandonato il loro uso dopo l'introduzione dei colori d'anilina. Queste radici furono esaurite con acqua disseccate e trattate con alcool leggermente acidulato. Svaporando la soluzione, precipitando con acetato basico di piombo, scomponendo il composto piombico con H_2S e trattando il precip. con alcool si ha la materia colorante oscura, amorfa, di splendore verde-metallico, solubile in alcool, etere, benzina, CS_2 e quasi insolubile in acqua.

Essa ha leggera reazione acida e dà risultati analitici che conducono alla formola $C_{20}H_{30}O_{10}$. L'a. prepara un sale di bario $C_{20}N_{28}BaO_{10}$ da cui per l' azione di acqua di cloro ricava una sostanza della composizione $C_{20}H_{30}O_{15}$ identica a quella che ottiene per l'azione di ac. nitrico dil sulla materia colorante primitiva. Col bromo detta materia dà un composto $C_{20}H_{25}Br_5O_{10}$ e col $PhCl_5$ dà un composto $C_{20}H_{28}Cl_2O_{10}$.

7. **E. J. Mills e G. Thomson** — *Ricerche in tintura.* Parte I. *Seta e rosanilina*, p. 26.

Gli a. sono pervenuti alle seguenti conclusioni:

1.° Quando la seta si tinge con sale di rosanilina, quel sale si deposita completamente.

2.° Che una debole soluzione bollente di sale di rosanilina può soffrire dissociazione da diventare completamente trasparente, nel quale stato pure la forza di disseccazione è completamente superata dalla seta.

2.° Per periodi di 4 giorni, alla temperatura ordinaria, un tino magenta è esaurito a interessi composti.

4.° Il grado di esaurimento di un tino magenta è ritardato dalla presenza di cloruro sodico o potassico e probabilmente egualmente per eguali pesi di questi cloruri.

8. **F. v. Mueller e L. Rummel** — *Su due nuovi alcaloidi vegetali*, p. 31.

Dall'estratto alcoolico della scorza di *Alstonia constricta* gli a. trattando con acqua acidulata e poi con ammoniaca ottengono la *alstonina*

in massa di un giallo-arancio, friabile, amara, fusibile attorno a 100° facilmente solubile nell'alcool e nell'etere e difficilmente solubile nell'acqua, di leggiera reaz. alcalina e le cui soluz. diluite hanno una forte fluorescenza bleu e precipitano con tutti i reattivi degli alcaloidi.

Dalle foglie e dei vimini di *Duboisia myoporoides* gli a. hanno estratto la *duboisina* come si estrae la nicotina dalle foglie di tabacco. È un olio giallo, più leggiera dell'acqua, di odore fortemente narcotico, di reazione alcalina, solubile nell'alcool e nell'etere ed un po anco nell'acqua.

L' idroclorato è deliquescente, precipita col bijoduro di potassio, col ioduro mercurico-potassico e bismuto-potassico, coll'acido tannico, ma non cogli altri reagenti uguali.

La duboina sarebbe molto somigliante alla nicotina.

9. **A. H. Church** — *Studio chimico sull'albinismo vegetale*, p. 32.

Numerose analisi hanno condotto ai seguenti risultati: Le ceneri di foglie bianche contengono più potassio e meno calce di quelle delle foglie verdi e non sono più povere di ferro.

Le foglie bianche di *Elaeagnus pungens* danno, per estrazione con etere, meno della metà di sostanza estrattiva relativamente a quella fornita dalle foglie verdi; circa 60 % dell'azoto delle foglie bianche non si trova in forma albuminoide, mentre nelle foglie verdi solo circa il 30 % si trova in analogo stato; l'ossalato ed il carbonato di calcio si trovano in gran quantità nelle foglie verdi, mentre mancano quasi completamente nelle foglie bianche; l' acqua contenuta nelle foglie bianche fu trovata circa il 10 % in più di quella delle verdi. Analisi fatte sulla *cuscuta trifolis* e il *trifolium pratense* hanno mostrato che il parassita e pianta madre stanno tra di loro nello stesso rapporto che le foglie bianche e le verdi giacchè il parassita contiene più acque e potassa e meno materia organica, calce e magnesia della pianta madre.

10. **F. Jones** — *Sopra un idruro di boro*, (not. prelim.) p. 41.

Scaldando un miscuglio di anidride borica e polvere di magnesio si ottiene boruro di magnesio: $B_2O_3 + 6Mg = 3MgO + B_2Mg_3$. Trattando il boruro di magnesio con ac. cloridrico o nitrico, si ottiene un gas incoloro, spontaneamente infiammabile che brucia con fiamma verde e che ha un adore sgradevolissimo. Si scioglie poco nell'acqua e la soluzione dà col nitrato d'argento un precip. bruno che contiene argento e boro.

Si decompone passando attraverso un tubo scaldato al rosso.

L'a. non l'ha ottenuto privo d'idrogeno (1).

La reazione del magnesio sull' anidride borica e convenientissima per preparare il boro. Impiegando la metà del magnesio rappresentata nella superiore equaz. e trattando il prodotto con HCl si ottiene una polvere bruna che è boro amorfo.

11. **L. T. Wright** — *Rinvenimento di taluni acidi dell' azoto tra i prodotti di combustione del gas illuminante e dell'idrogeno*, p. 42.

Da una serie di esperienze che l'a. ha fatto risulta con sicurezza che quando nell'aria priva di ammoniaca si fa bruciare gas illuminante o

(1) *Probabilmente come per l'idruro di silicio l'idruro di boro esaminato dal Jones deve la sua spontanea infiammabilità nell' aria alla presenza dell'idrogeno.* *P. S.*

idrogeno stati privati d'ammoniaca, nei prodotti della combusitone non si trova nè acido nitrico nè acido nitroso. L'origine degli acidi dell'azoto statt trovati fin'ora nell'acqua condensata bruciando gas suddetto si deve dunque all'ammoniaca libera o combinata preesistente nell'aria e dei gas stessi.

12. **C. M. Tidy** — *I processi per determinare la purezza organica delle acque potabili*, p. 46.

L'a. dà una critica dei tre processi usati maggiormente per determinare la purezza organica delle acque, cioè dal processo di *combustione*, del processo *all'ammoniaca* e del processo all'*ossigeno* e dice che il primo e l'ultimo processo danno risultati quasi concordanti, mentre il 2° dà risultati spesso variabili. Tra tutti preferisce il processo all'ossigeno che consiste nell'ossidare le materie organiche mediante permanganato potassico in presenza di ac. solforico e nel determinare l'ossigeno consumato.

13. **J. H. Gladstone ed A. Tribe** — *Ricerche sull' azione della coppia Cu-Zn sui corpi organici. Parte IX. Preparazione del zinco metile*, pag. 107.

Versando ioduro di metile sul Cu-Zn e lasciando riposare per qualche tempo si forma una massa cristallina di zinco-metiljoduro analogo al zinco etil ioduro di Frankland. Distillando questa massa a 60° in un'atmosfera d'idrogeno dà un liquido dotato di proprietà coincidente con quelle dello zinco metile di Frankland e lascia un residuo di ioduro di zinco—$2ZnICH_3 = ZnI_2 + Zn(CH_3)_2$.

14. **J. S. Humpidge e W. Burney** — *Sull'erbio e l'ittrio*, p. 111.

Gli a. allo scopo di studiare le proprietà dell'erbio e dell'ittrio hanno tentato di isolarli dalla Gadolinite col metodo di Bunsen, ma dopo una lunga serie di esperienze non sono riusciti ad avere i metalli in masse coerenti per poterne determinare il calorico specifico. L'ossido di erbio è stato ottenuto in istato abbastanza puro e mediante lo studio di esso gli a. hanno stabilito come peso atomico del metallo il num. 171,61. Con l'ittrio non si sono ottenuti buoni risultati.

15. **S. Sugiura e C. F. Cross**—*Sulla formazione del periodato di bario*, p. 118.

Gli a. avevano mostrato (sett. 1878) che facendo passare il iodio in vapore in una corrente d'aria secca sugli ossidi di bario e di calcio riscaldati si formano dei periodati basici. Ora mostrano che il periodato di bario $Ba_5I_2O_{12}$ si forma riscaldando il iodato in una corrente di aria secca, o riscaldando il ioduro in analoghe condizioni finchè non si rende libero più iodio. Gli a. conchiudono che la formazione di periodato nelle loro prime esperienze non è dovuta alla sostituzione di iodio all'ossigeno e ad una successiva ossidazione del ioduro formato, ma all'ossidazione diretta dell'iodio e all'unione delle molecole ossidate con l'ossido di bario.

Analogamente ma in modo meno marcato si comportano gli ossidi di stronzio e di calcio.

16. **W. Foster** — *L'azione degl'ipobromiti alcalini sull'ossammide, sull'urea e sul ferrocianuro potassico. Parte II.* p. 119.

L'ossammide pel trattamento con l'ipobromito dà 75 % del suo azoto

allo stato libero e il resto si trova allo stato di cianato. La reazione che avviene sarebbe la seguente:

$$4(NH_2)_2C_2O_2 + 15NaBrO + 18NaHO = 3N_2 + 2NaCNO + 8Na_2CO + 15NaBr + 17H_2O$$

Dall' urea in analoghe condizioni si hanno 92 % dell' azoto totale e il resto si trova allo stato di cianato.

Il ferrocianuro potassico bollito con ipobromito dà un liquido rosso-bruno, che ha tutti i caratteri di una soluzione di ferrato sodico e svolge inoltre dell' ossigeno. L' azoto reso libero è circa $1/3$ dell'azoto totale, il resto rimane sotto forma di cianato.

17. **W. Carleton-Williams** — *I derivati del diisobutile*, p. 125.

Il d'isobutile ottenuto per l'azione del sodio sul bromo-isobutile bolle a 108°-108°,3 alla pres. ridotta di 745 mm., a — 17° è ancora liquido, à p. sp. 0,7088 a 0° e 0,626 a 100°, la densità di vapore che conduce alla formola C_8H_{18} e l' indice di rifrazione = 1,3901 a 16° per la linea rossa del potassio e 1,3943 per quella del sodio.

Sono stati ottenuti un miscuglio di cloruri primarii col metodo di Schorlemmer da essi gli acetati e poi gli alcooli corrispondenti.

L'alcool isoprimario $C_8H_{17}.OH$ ha un odore simile a quello d'arancio e un sapore bruciante, resta liquido a — 17° e bolle a 179-180° sotto la pres. non ridotta di 765 mm. Il peso specifico è 0,841 a 0° e 0,767 a 100°.

L' alcool isosecondario si forma in piccola dose, bolle a 160-173°, a 755 mm., rimane liquido a — 17°, ha il peso specif. 0,820 a 15° e 0,793 a 50° cosicchè è più leggiero del primo ed ha un coefficiente di dilatazione maggiore.

L'ossidazione dell'alcool isoprimario dà *acido isooctoico* $C_8H_{16}O_2$ olio, bollente a 218-220° sotto la pres. di 767 mm, che non si solidifica a — 17° solubile nell'alcool e nell' etere, pochissimo solubile nell'acqua e che ha il p. sp. 0,926 a 0° e 0,846 a 100°. Di quest'acido l'a. prepara i sali di sodio potassio, argento, magnesio, zinco e stronzio. *L'etere etilico* $C_8H_{15}O_2.C_2H_5$ è liquido più leggiero dell' acqua, bollente a 175°. L' *etere diisobutilico* $C_8H_{15}O_2C_8H_{17}$ si forma in piccola quantità nell'ossidaz. dell'alcool primario ed è un liquido incoloro, bollente a 278-281°.

L' alcool isosecondario ossidato dà un acetone $C_8H_{16}O$ che bolle a 159-161° sotto la pres. di 743,2 mm. ed ha il p. sp. 0,865 a 14°. Quest'acetone resta liquido a — 17° e per ossidazione si scinde in acido acetico e probabilmente in ac. isobutirico.

18. **E. Frankland ed A. Lawrance** — *Sullo stannoetile*, p. 130.

Gli a. conchiudono nel seguente modo il loro lavoro:

1. Lo stanno-etile si può preparare molto convenientemente per l'azione dello zinco-etile sul cloruro stannoso; esso non agisce a 180° con l' alluminio, il sodio, il magnesio, l'acetone e l' ossalato etilico, e non subisce alterazione per prolungato contatto coi gas seguenti: ammoniaca anidride carbonica, ossido di carbonio, ossido nitrico, ossigeno ed idrogeno solforato. Lo stannoetite assorbe lentamente l' anidride solforosa e sia o no in contatto di aria atmosferica, si formano allora due corpi uno olioso che consta principalmente di etilsolfonato stannotrietilico

$SO_2Et(SnEt_3O)$, ed uno cristallino che è solfato stanno-trietilico $SO_2(SnEt_3O)_2$.

19. **W. H. Perkin** — *Sull' azione dell' anidride isobutirrica sulle aldeidi aromatiche,* p. 136.

L'a. ha riscaldato un miscuglio di aldeide cuminica, anidride isobutirrica ed isobutirato sodico in tubo chiuso per 24 ore a 150°.

Aprendo il tubo si svolse molto CO_2. Il contenuto fu mescolato con acqua e distillato finchè il distillato non conteneva materia oliosa. Dopo raffreddamento si separò lo strato acquoso dall'olioso, si bollì questo con eccesso di soluzione di carbonato sodico, si acidulò e si sciolse l' acido olioso in etere di petrolio.

Da questa soluzione dopo più giorni si depositarono cristalli, che purificati fondono a 80° e che corrispondono ad un composto $4(C_{13}H_{16}O_2)C_4H_8O_2$ di ac. cumenilcrotonico con acido isobutirico.

Questo composto scaldato fino ad ebollizione dà acido isobutirrico volatile ed un residuo di acido cumenilcrotonico fusib. a 91°. Adoperando aldeide benzoica si ha acido fenilcrotonico. L' acido crotonico si forma sempre anco quando si impiega anidride isobutirrica stata privato da anidride propionica per quanto più è possibile.

β- *butenilbenzina.* Scaldando col miscuglio isobutirico l'aldeide benzoica in una storta finchè cessa lo svolgimento di CO_2 (a 180°) e poi distillando, si trova che l'olio distillato è costituito principalmente di *butenilbenzina* diversa da quello avuto dall' acido fenilangelico; bollente a 184-186° e che l' a. designa col prefisso β-. Essa ossidata con acido cromico da acidi benzoico ed acetico. Il *dibromuro della* β- *butenilbenzina* è un olio limpido $C_{10}H_{12}Br_2$ che non solidifica a — 20° e che con potassa alcoolica dà la *bromo* β- *butenilbenzina* $C_{10}H_{11}Br$. Da quest' ultima col bromo si ottiene un dibromuro della formola $C_{10}H_{11}Br^{\cdot}Br_2$, fusibile a 63,5.

δ- *isopropilbutenilbenzina.* Si ottiene impiegando l' aldeide cuminica per la equazione seguente:

$$C_6H_4(C_3H_7)COH + (C_4H_7O)_2O = C_6H_4.C_3H_7.C_4H_7 + C_4H_8O_2 + CO_2.$$

Quest'idrocarburo bolle 8° al disotto dell'α- composto descritto dall'a. precedentemente, ha a 15° il p. sp.=0,889, e dà un dibromuro liquido.

Butenilcinnamene. Questo composto $C_6H_5.C_2H_2.C_4H_7$ si forma impiegando aldeide cinnamica. Bolle a 248°-250°, è facilmente ossidabile, con l'acido nitrico fumante; dà un composto cristallizzato coll'ac. picrico.

Ortobutenilfenol. $C_6H_4OH.C_4H_7$. Si forma per l' azione del salicilato sodico sull'anidride isobutirica ed è un olio incoloro bollente a 223-225°, di p. sp. = 1,0171, che ha odore di cedro.

Parabutenilfenol. Si ottiene in modo analogo al precedente con aldeide paraossibenzoica, anidride isobutirica ed isobutirato sodico. È un olio che si solidifica e che bolle a 230-35°.

β- *parabutenilanetol.* $C_6H_4.C_4H_7.OCH_3$. Si forma come i precedenti impiegando aldeide anisica ed è un composto solido cristallino fusibile a circa 8°,5-9° (quello ottenuto dall'acido fenilangelico è a questo somigliante ma fonde a 17°) e bollente a 236-237°. Ossidato dà acidi anisico ed acetico.

L'a spiega il fatto dell'esistenza di due butenilbenzine ottenute con le aldeidi aromatiche e gli acidi butirico ed isobutirico. ammettendo le formole: $C_6H_5.CH:CH.CH_2CH_3$ e $C_6H_5.CH_2.CH.CH.CH_3$. Secondo il loro modo d'attenersi dovrebbero essere identiche.

20. **R. S. Dale e C. Schorlemmer** — *Sull'aurina (parte II).* pagina 143.

Gli a. avevano affermato che l'aurina trattata con ammoniaca alcoolica fornisce rosanilina.

Ora se l'aurina ha la formola $C_{20}H_{14}O_3$ che danno anco Graebe e Caro alla rosanilina non può appartenere la formola attribuita da Hofmann $C_{20}H_{19}N_3$. Gli a. per decidere tale questione ripeterono le loro esperienze e trovarono completamente giusti i risultati originarii.

Però la formola dedotta da molte analisi è per l'aurina $C_{19}H_{14}O_3$.

Su quanto dice Zulkowsky intorno al poco valore del metodo degli a. per preparare l'aurina in grande scala gli a. osservano che il loro processo in determinate condizioni, che non vogliono pubblicare, riesce eccellente. La probabilità per la giustezza della menzionata ultima formola dell'aurina si accresce se con E. ed O Fischer si riguarda come pararosanilina la rosanilina avuta dall'aurina. La formazione dell'aurina può essere spiegate per la seguentè quazione:

$$C_2H_2O_4 + 3C_6H_6O = C_{19}H_{14}O_3 + CH_2O_2 + 2H_2O.$$

Gli a. hanno preparato l'*aurinammonio*: $C_{19}H_{14}O_3(NH_3)_2$ e la *tetrabromaurina*: $C_{19}H_{10}Br_4O_3$ ed hanno studiato l'azione del cloruro d'acetile e dell'anidride acetica sull'aurina con che si forma un composto bianco facilmente decomponibile dall'HCl, della composizione $C_{19}H_{14}O_3.C_6H_6O_3$, fusibile a 168°.

L'aurina possiede debolissime proprietà acide e forma colle basi composti instabili; invece funziona da forte base cogli acidi e forma dei sali ben cristallizzati.

Gli a. esaminano il cloridrato $C_{19}H_{14}O_3.HCl$ che quando cristallizza dall'acido acetico è corrispondente a $C_{19}H_{14}O_3HCl+2C_2H_4O_2$ e quando cristallizza dall'alcool ha la formola $2C_{19}H_{14}O_3.HCl+3C_2H_6O$, ed inoltre il solfato, il nitrato, il solfito$(C_{19}H_{14}O_3)_2SO_3H_2 + 4H_2O$ e i composti coi bisolfiti alcalini corrispondenti alla formola $C_{19}H_{14}O_3\,SO_3M'H$. Per questo comportamento essendo l'aurina analoga all'acido rosolico, gli a. propongono di chiamarla *rosaurina*.

21. **A. Duprè e H. W. Hake** — *Su due nuovi metodi pel dosamento di piccole quantità di carbonio,* (1) *gravimetrico.* (2) *cromometrico, e sulla loro applicazione all'analisi dell'acqua,* p. 159.

Il 1° processo consiste nel bruciare la sostanza con ossido di rame in una corrente d'ossigeno e nel raccogliere il CO_2 prodotto in un tubo di Pettenkoffer contenente acqua di barite. Il carbonato di bario formato viene raccolto, lavato bene e disciolto in HCl. La soluzione di cloruro viene svaporata a secco a b. m., il $BaCl_2$ viene trasformato in $BaSO_4$ e questo pesato. Si ottengono risultati di grandissima esattezza.

Il 2° processo è fondato sull'intorbidamento che si produce in una data soluzione di acetato basico di piombo per l'azione del CO_2 svolto

bruciando la sostanza come nel 1° processo. L'intorbidamento prodotto si mette in confronto di quello che in analoghe condizioni produce il CO_2 generato dalla combustione di un peso noto di carbonio (zucchero).

Gli a. applicano questi processi alla determinazione del carbonio nelle acque, nei metalli, nelle materie organiche dell'aria, ecc.

22. **J. B. Hannay** — *Sull'azione del cloro sopra il iodio*, p. 169.

Dalle esperienze dell'autore risulta che il tetracloruro di iodio ICl_4 non esiste.

23. **J. H. Gladstone e A. Tribe** — *Ricerche intorno all'azione delle sostanze allo stato nascente od occluso. Idrogeno (continuazione)*, pag. 172.

Gli autori studiano l'azione dell'idrogeno nascente e dell'idrogeno occluso sugli acidi nitrico e solforico.

24. **O. N. Witt** — *Sulle materie coloranti derivate dai diazocomposti*, p. 179.

Questa memoria è uno schizzo storico dei lavori fatti dall'autore e di quelli di Baeyer, Caro, Griess, Jäger ed altri sopragli ossi- e gli ammido-derivati degli azocorpi. L'autore crede che il colorito di tali derivati sia dipendente dai gruppo — N = N — che in essi esiste.

25. **J. J. Dobbie e W. Ramsay** — *Sui prodotti di decomposizione della chinina e degli alcaloidi affini*, p. 189.

La chinina, la chinidina, la cinconina e la cinconidina per l'ossidazione con permanganato potassico forniscono acidi che sembrano tutti identici e che danno risultati analitici corrispondenti alla formola $C_8H_5NO_6 + 1\,1/2\,H_2O$ dell'acido tricarbopiridinico. Gli autori preparano e descrivono molti sali e come risultato delle loro ricerche confermano l'ipotesi di una stretta relazione tra gli alcaloidi delle chine e le basi della serie piridica.

26. **J. M. Thomson** — *Azione dei sali isomorfi, eccitando la cristallizzazione, sulle soluzioni soprasature, ed esperienze sulle soluzioni soprasature di sali mescolati*, p. 196.

L'autore ha esteso e confermato le esperienze di Gernez (*Ann. scient. de l'école norm. sup.* 1866) mostrando che veramente i corpi isomorfi agiscono come nuclei eccitanti la cristallizzazione delle soluzioni soprasature. Sembra che la sola forma non basta a rendere il corpo attivo sopra una soluzione soprasatura di un sale isomorfo col nucleo ma è che necessario il nucleo possieda una identica struttura chimica Così p. es. gli ottaedri di magnetite e i cubi di pirite sono privi di azione sulle soluzioni di allume. Nel caso di miscugli di soluzioni si possono avere due serie di risultati adoperando la stessa soluzione secondo che il miscuglio è formato con due sali non isomorfi o con due sali isomorfi.

Nel 1° caso si separa cristallizzato quel sale che è isomorfo al nucleo introdotto e ciò avviene o rapidamente o lentamente attorno al nucleo. Se si depositano ambidue i sali la preponderanza sta pel sale della stessa natura del nucleo. Nel 2° caso o la cristallizzazione avviene rapida e i due sali si depositano nello stesso rapporto come si trovano sciolti o la cristallizzazione avviene lentamente ed allora si deposita sul nucleo il sale meno solubile.

27. **G. Attwood** — *Saggio quantitativo dei minerali e dei composti di mercurio*, p. 207.

Il minerale da determinare viene mescolato con litargirio e sottoposte alla distillazione in un palloncino, il mercurio che si separa viene raccolto e pesato.

La quantità del litargidio da addizionarsi è diversa secondo che si tratta di un cloro o iodo-composto o di un qualunque altro composto di mercurio. Le amalgame sono riscaldate in particolari storticine di acciaio della cui descrizione si occupa l'a.

28. **J. W. Thomas** — *Su taluni punti nell' analisi dei gas combustibili e nella costruzione degli apparecchi*, p. 213.

L'autore aveva trovato che un miscuglio di 1 vol. di gas delle paludi con 3 vol. di ossigeno ad una pressione di 160 mm. non è infiammato dalla scintilla elettrica. Egli pensò che questi fatti possono essere di vantaggio alle analisi dei gas e fece un miscuglio di gas delle paludi e idrogeno con la esatta quantità teoretica di ossigeno, portò il miscuglio alla pressione di 160-170 mm. e fece passare la scintilla; lo scaricamento fu tranquillo e senza menomamente esporre a rischio il tubo endiometrico. La diminuzione di pressione e l'evitare l'eccesso d'ossigeno permettono di abbandonare i lunghi ed incomodi tubi eudiometrici. L'apparecchio adoperato in queste esperienze è in essenzialmento quello di Frankland, ma con parecchie modificazioni.

29. **W. Smith** — *I dinaftili isomeri*, p. 224.

L'autore preparò una grande quantità di $\alpha\alpha$-dinaftile seguendo il metodo di Lossen, per paragonarlo col composto ottenuto precedentemente da lui in tavole gialle fusibili a 147. Egli trova che i due prodotti dopo ripetute ebollizioni con carbone animale e cristallizzazioni si presentano incolori e fusibili non più a 147° ma a 154-155°, e che sono realmente identici, il prodotto grezzo non conteneva alcuno dei due altri dinaftili $\alpha\beta$ e $\beta\beta$.

I tre dinaftili sono stati preparati in istato puro e ne furono determinate le densità di vapore coll' apparecchio di V. Meyer impiegando il bagno di piombo e l'atmosfera d' azoto. Il $\beta\beta$-dinaftile fus. a 187° ha la densità di vapore 8,73; l' $\alpha\alpha$-dinaftile fus. a 154° ha la densita 8,67 e l'$\alpha\beta$-dinaftile fus. a 76° ha la dens. di vapore 8,78.

L'autore ha studiato poi l'az. del tetracloruro di carbonio del CS_2 della monobromonaftalina in diverse condizioni sulla naftalina allo scopo di preparare del dinaftile con un metodo più semplice e di rendiconto più abbondante in confronto a quello attuale.

30. **G. S. Johnson** — *Sull'occlusione dell'idrogeno nel rame*, p. 232.

L' autore fa numerose esperienze e conchiude che è pericoloso di impiegare il rame recentemente ridotto nell' idrogeno per la riduzione degli ossidi di azoto nelle analisi organiche; a meno che il metallo non venga arroventato precedentemente nel gas azoto.

31. **E. Frankland ed A. Lawrance**—*Sul piombo tetraetile*, p. 244.

Del cloruro di piombo secco venne addizionato allo zinco-etile finchè avvenne una reazione, il prodotto fu mescolato con un gran volume di acqua e distillato in una corrente di vapore a bagno d'olio. Il distillato è costituito di acqua e di uno strato pesante di $PbEt_4$. La reazione va

nel modo qui espresso $PbCl_2 + 2ZnEt_2 = PbEt_2 + 2ZnEtCl$; $2PbEt_2 = Pb + PbEt_4$.

L'ammoniaca, l'ossido ed il biossido di carbonio, il cianogeno, l'ossido nitrico, l'ossigeno e l'idrogeno solforato per prolungato contatto alla temperatura ordinaria non esercitano alcuna azione sul piombotetraetile. L'anidride solforosa ne è rapidamente assorbita e lo trasforma in una massa solida, bianca che è composta di dietilsolfone SO_2Et_2 ed etilsolfinato piombico $(SOEtO)_2Pb$. In questa reazione non si forma base organometallica volatile come avviene per lo stanno-etile (V. p. 163). In presenza del SO_2 il piombo tetraetile viene privato subito di tutto il suo etile, mentre lo stanno-etile ritiene tre quarti di esso.

32. **C. F. Cross ed A. Higgin** — *Sulla decomposizione dell' acqua mediante taluni metalloidi*, p. 249.

Gli autori hanno studiato l'azione dello solfo sull'acqua in vista dei risultati contradittorii di Mulder, Meyer, Girard e Gélis.

Bollendo l'acqua che ha in sospensione dei fiori di solfo e facendo pervenire il vapore in una soluziene di acetato di piombo si separa lentamente solfuro, la cui quantità fa spiegare la reazione all' equazione: $2H_2O + S_3 = 2H_2S + SO_2$. In presenza dell' aria per l' ossidazione di SO_2 si forma anco acido solforico. Gli autori ammettono in generale che, fuori il contatto dell'aria, il metalloide scompone l' acqua combinandosi tanto all'idrogeno quanto all'ossigeno. Il solfo stato precedentemente purificato con permanganato potassico dà eguali risultati. Il fosforo amorfo bollito con acqua in vasi aperti non sembra avere azione, a 160° una piccola quantità di esso si discioglie. Se all'acqua in quest' ultima operazione si sostituisce soluz. di acetato di piombo la reazione è più rapida e si formano piombo metallico, fosfuro e fosfato di piombo. In analoghe condizioni col solfato di rame si ottengono rame metallico, fosfuro e solfuro ed acidi fosforico e solforico. Il cloruro ramico a 160° si trasforma in cloruro ramoso e poi in fosfuro. Il fosforo vetroso è del tutto privo d'azione sull' acqua, eccetto che in presenza di ossigeno però, se si chiude in un tubo del fosforo con soluzioni metalliche (acetato di piombo) e si scalda anco quando l'ossigeno è stato escluso, le soluzioni sono ridotte. Il selenio ed il tellurio esercitano un'azione inapprezzabile sull'acqua a una temperatura di 160°. Il bromo e il iodio scaldati con molta acqua si sciolgono in piccola quantità e si possono ottenere poi infine dei bromuri, bromati, ioduri e iodati alcalini. In presenza di acetato di piombo il bromo decompone l'acqua con formazione di idracido (bromuro di piombo) e liberazione di ossigeno (formazione di biossido di piombo).

P. Spica.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft

t. XII, 1879 dal N. 3 al N. 5.

---

57. **R. Otto** — *Sulla formazione di solfacidi dei solfoni*, p. 214.

L'autore aveva precedentemente mostrato (Gazz. t. IX, p. 182) che per l'azione della cloridrina solforica sul solfobenzide si forma il monosolfacido del solfobenzide; ha ora osservato che adoperando il doppio di SO_3HCl si forma il disolfacido.

58. **R. Otto** — *Sulla preparazione dell' idrogeno solforato nelle ricerche chimico-legali*, p. 215.

Nelle ricerche tossicologiche è indispensabile di adoperare nella preparazione dell'H_2S materiali affatto privi di arsenico. L' autore adopera solfuro calcico, che si ottiene facilmente scaldato il gesso col carbone, ed acido cloridrico.

59. **K. Preis e B. Raymann** — *Azione del jodio sui composti aromatici con catena laterale lunga*, p. 219.

Gli autori hanno esaminato gl'idrocarburi che si formano per l'azione del jodio sopra una specie di essenza di terebentina fornita dalla fabbrica Rössler di Praga: si formano toluene, metaxilene, paraxilene, pseudocumene, mesitilene, cimene ed un idrocarburo ad 11 at. di carbonio.

60. **K. Preis e B. Raymann** — *Studj sulla colesterina*, p. 224.

Per l'azione dell'acido nitrico fumante si ottiene *dinitrocolesterina* $C_{26}H_{42}(NO_2)_2O$, che dall'alcool bollente cristallizza in sottili aghi fusibili a 120-121°. Il *cloruro di colesterina* dà similmente un derivato dinitrato $C_{26}H_{43}(NO_2)_2Cl$, in aghi incolori fusibili a 148-149°

61. **P. Weselsky ed R. Benedikt**—*Sopra alcuni azocomposti*, p. 226.

Si ottiene l' *azobenzolfloroglucina* $(C_6H_6N{=}N)_2.C_6H.(OH)_3$ mischiando una soluzione diluitissima di 1 mol. di floroglucina con 2 mol. di nitrato di anilina e con 2 mol. di nitrito potassico. Dopo un certo tempo si depone un bel composto rosso che purificato si presenta in fogliuzze microscopiche di color bruno di oro. Similmente si forma la *paraazotoluenfloroglucina*. Col paradiazofenol e la floroglucina si ottengono invece due composti isomeri (paraazofenolfloroglucina) uno cristallino solubile nell'alcool, l'altro amorfo insolubile.

Gli autori hanno pure preparato la *paraazatoluolnaftilamina* e la *paraazofenolnaftilammina*.

62. **Ed. H. Skraup**—*Prodotti di ossidazione delle basi della china*, p 230.

L'acido che si forma per l'ossidazione della cinconina col permanganato (acido carbossicinconico di Caventou e Willm, acido cinconinico di Weidel) corrisponde alla formola $C_{20}H_7NO_2$. L'autore voleva per stabilirne il peso molecolare prepararne l'etere metilico ed ossidarlo, ma non vi è riuscito. L'acido cinconico si fonde a 256°. L'autore continua questo studio e quello dei prodotti di ossidazione della chinina e degli altri alcaloidi della china.

63. **E. W. Büchner** — *Studj sull'oltremare*, p. 224.

64. **G. Schultz** — *Sulla costituzione dell'antracene*, p. 235.

L'acido difenico che l'autore ha precedentemente ottenuto (Gaz. t. VIII,

p. 492) riducendo l'acido dijodifenico che si forma dall'acido diamidodifenico di Griess, è identico all'acido difenico che si ottiene partendo dall'acido dinitrodifenico ottenuto da R. Struve del dinitrofenantrenchinone (Gazz. chim. t. VIII, p. 441).

65. **G. Fraude** — *Sulle ftaleine dell'ortocresol*, p. 237.

Si prepara la *ftaleina* dell'*ortocresol* $C_6H_4(CO.C_6H_3.OH.CH_3)_2$ scaldando per 8-10 a 120° un miscuglio di 2 p. di cresol, 3 di anidride ftalica e 2 di cloruro stannico. Si presenta in croste cristalline color rosso di carne fus. a 213-214°. Dà un derivato *biacetilico*, massa amorfa bianca fus. a 73-75° ed uno *dibenzolico* in piccoli prismi fusibili a 195-196°. Fornisce pure un derivato *monobromurato* fus. a 228°, uno *dibromurato*. fus. a 255° ed uno *dinitrato* fus. a 240°.

Questa ftaleina bollita lungamente in soluzione alcalina con zinco si trasforma nella corrispondente *ftalina* $C_{22}H_{20}O_4$ in cristalli fusibili a 214-216° della quale l'autore prepara il derivato acetilico e dibromurato.

Infine scaldando 2 p. di cresol con 3 p. di anidride ftalica e 100 p. di H_2SO_4 concentrato, a 150°, si ottiene il *metilossiantrachinone* $C_{15}H_{20}O_3$ che si sublima in fogliuzze giallo d'oro splendenti, e che scalda lungamente con potassa a 200° si trasforma in metilalizarina $C_{15}H_{10}O_4$ fusibile a 250-252°.

66. **C. Boettinger** — *Studj sull'acido gliossilico*, p. 244.

L'acido gliossilico con l'ammoniaca acquosa forma il corrispondente sale ammonico, con l'ammoniaca alcoolica si trasforma in acido amidogliossilico.

67. **H. Köhler**—*Sui costituenti degli olj eterei di alcune Ericee*, p. 246.

L'essenze di *Gaulteria punctata* e di *G. loucocarpae* contengono gli stessi principj dell'essenza di *Gaulteria procumbes*.

68. **L. C. de Coppet** — *Sul calore che si svolge mischiando solfato anidro di sodio ed acqua*, p. 248.

69. **E. Schultze** — *Sul potere rotatorio dell'isocolesterina*, p. 249.

Il potere rotatorio dell'isocolesterina scoperta dall'autore (Gaz. chimica 1874, p. 89) è indicato da $[\alpha]_D = + 60°$.

70. **F. Ruedorff**—*Sulla determinazione del peso specifico dei corpi polverosi*, p. 249.

71. **W. Konigs** — *Correzione*, p. 252.

72. **E. Schmidt** — *Studj sull'acido metilcrotonico e sull'acido angelico*, p. 252.

Come è noto l'acido tiglinico dall'essenza di *croton tiglium* è stato riconosciuto identico all'acido metilcrotonico di Frankland e Duppa, e dall'altro lato Demarçay ha trovato che l'acido angelico si trasforma pel calore nel medesimo acido metilcrotonico. L'autore ha trovato che per la riduzione dell'acido metilcrotonico e dell'angelico si ottiene lo stesso acido valerico. Però combinandosi all'acido iodidrico l'acido metilcrotonico dà un acido jodurato fusibile a 86°,5, mentre l'acido angelico fornisce un isomero fusibile a 42-44°, il quale si trasforma nel primo in determinate condizioni.

73. **N. O. Witt** — *Azoderivati della difenilamina e della difenilnitrosoamina*, p. 158.

74. **F. v. Lepel** — *Nuovo sostegno universale per gli spettroscopij tascabili*, p. 264.

75. **R. Petri** — *Sulla chimica della cordrina,* p. 267.

76 **A. Pinner** — *Sunto dei lavori di chimica pubblicati nei Periodici tedeschi,* p. 270.

77. **A. Kopp** — *Sulle più importanti ricerche di Chimica pubblicate in Francia durante l'anno* 1876, p. 274.

78. **H. Schiff** — *Corrispondenza di Torino del* 2 *febbraro* 1879, pagina 294.

79. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del* 13 *febbraro,* p. 298.

80. **R. Biedermann** — *Resoconto delle privative,* p. 305.

81. **J. W. Brühl** — *Preparazione del divalerile,* p. 315.

L'autore ha preparato il divalerile per l'azione del sodio sul cloruro di valerile $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.Cl$. È un olio giallastro, più leggiero dell'acqua, che alla pressioni ordinaria bolle con parziale scomposizione a 270-280°.

82. **G. v. Bechi**—*Sopra i composti succinilici della toluidina,* p. 320.

Ortotolilsuccinimide $C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N.C_6H_4.CH_3$. Aghi bianchi splendenti fusibili a 75° e volatili senza decomposizione a 338-340°.

Ortotolilsuccinamide $C_2H_4\begin{matrix}CONH_2\\CONH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$. Si forma per l'azione dell'ammoniaca alcoolica sul composto precedente.

Si fonde a 160° e si decompone a più alta temperatura in NH_3 e nella imide.

Acido ortotolilsuccinamico $C_2H_4\begin{matrix}COOH\\CONH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$. Si ottiene sciogliendo l' amide nella barite e decomponendo il sale con H_2SO_4 diluito. Cristallizza dall' acqua calda in aghi splendenti fusibili a 97°. *L' acido paratolilsuccinamico* preparato similmente si fonde a 157°.

Ditolilsuccinimide $C_2H_4(CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$. Aghi bianchi poco solubili nell'acqua, fus. a 100°.

83. **M. Ballo** — *Azione dei disidratanti sull' acido canforico ed i suoi derivati,* p. 324.

L' autore ha tentato, ma senza soddisfacenti risultati, di preparare il nitrile canforico che avrebbe dovuto essere isomero della nicotina. Nel corso di queste esperienze ha osservato che l' acido canforico ed i suoi derivati per la distillazione sul cloruro di zinco danno un idrocarburo C_8H_{14}, bollente a 123-126 ch'egli chiama *canfolene.*

84. **E. Ador ed A. Billiet** — *Sopra gl'idrocarburi che si formano per l'azione del cloruro di metile sulla benzina in presenza del cloruro di alluminio,* p. 329.

Per questa azione oltre al toluene si formano due dimetilbenzine, cioè il meta ed il paraxilene (V. Gazzetta Chimica t. IX, p. 104).

L'esame delle porzioni bollenti a 150-170° ha ora mostrato che sono un miscuglio di mesitilene e di pseudocumene.

Fra i derivati *tetrametilati* (porzione bollente a 185-205°) gli autori hanno riconosciuto il *durol* insieme ad un' altra tetrametilbenzina che sembra diversa dal β durol ottenuto da Jannasch col joduro di metile ed il bromomesitilene.

La *pentametilbenzina* che si forma in questa reazione bolle a 230°

circa e cristallizza nella neve. L'*essametilbenzina* è una sostanza bianca cristallizzata fusibile verso 150° e bollente a 260°.

85. **H. W. Vogel** — *Sulle osservazioni fotografiche dello spettro dell'ossigeno*, p. 332.

86. **B. Tollens** — *Sull'ossidazione dell'acido levulinico*, p. 334.

Quest' acido, identico all' acido acetopropionico sintetico, fornisce all'ossidazione con l'acido nitrico acidi succinico, acetico, ossalico, formico, carbonico e cianidrico.

87. **A. Michaelis e F. Dittler** — *Studj sulla fenilfosfina*, p. 338.

88. **C. Gräbe e W. Knecht**—*Sopra un nuovo carboazol dall'olio di catrame*, p. 341.

Questo composto è stato osservato da Brunk e Fischer, che lo hanno fornito agli autori, e si ottiene per sublimazione in pagliette giallo verdastro dai residui dell' antracene grezzo. L' analisi e la densità di vapore conducano alla formola $C_{16}H_{11}N$, sicchè potrebbe essere *imidofenilnaftile* $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>\!NH$. Dà un derivato *monoacetilico* fusibile a 121° ed un *nitroderivato* in aghi rossastri fus. a 240°. Scaldato a 220-250 con HI e fosforo dà una base incolora.

89. **G. W. A. Kahlbaum** — *Sopra alcuni eteri metilici dei gruppi propionico e butirrico*, p. 343.

90. **E. Bandrowski** — *Sul comportamento dell' acido dibromosuccinico con l'acqua*, p. 344.

Si formano due acidi isomeri $C_4H_3BrO_4$, uno fusibile a 129-130° quando si scalda in apparecchio a ricadere, l' altro fusibile a 172° quando si scalda in tubi chiusi a 140°. Il primo è identico all' *acido metabromomaleico*.

91. **Em. Schöne** — *Correzione*, p. 346.

92. **I. Konigel-Weisberg**—*Sull' azione del cloro gassoso sugli idrati di bario e di stronzio*, p. 346.

93. **L. Claisen e J. Shadwell** — *Sintesi dell'isatina*, p. 350.

Si prende come punto di partenza l'acido *ortonitrobenzoico*, si trasforma per l'azione del PCl_5 nel corrispondente *cloruro* $C_6H_4(NO_2)CO.Cl$, questo si trasforma in *cianuro* per lo scaldamento in tubi chiusi a 100° con AgCy. Il cianuro scaldato con HCl concentrato fornisce *l' amide* corrispondente $C_6H_4(NO_2)CO.NH_2$ che scaldata con potassa si trasforma nell' *acido ortonitrofenilgliossilico* $C_6H_4(NO_2)CO.COOH$, il quale ultimo per riduzione in soluzione alcalina col solfato ferroso si trasforma in isatinato potassico

$$C_6H_4(NO_2)CO.COOK + 6H = 2H_2O + C_6H_4(NH_2)CO.COOK$$

dal quale l'acido cloridrico precipita isatina identica a quella dell'indaco che deve perciò rappresentarsi con la formola $C_6H_4\begin{matrix} NH \\ CO \end{matrix}\!\!>\!CO$ proposta dal Kekulè.

94. **Th. Weyl** — *Scissione della tirosina con la putrefazione*, pagina 354.

95. **W. Smith** — *Determinazione della densità di vapore dei tre dinaftile isomeri*, p. 356.

È stato trovato pel dinaftile $\alpha\alpha$ 8, 64 ed 8, 70, per quello $\beta\beta$ 8, 73, e per quello $\alpha\beta$ 8, 81 ed 8, 74; la teoria per la formola $(C_{10}H_7)_2$ richiede 8, 77.

96. **G. Lunge** — *Sulla esistenza dell'anidride azotosa allo stato di vapore*, p. 357.

97. **A. Kopp** — *Sulle ricerche di chimica pubblicate in Francia durante l'anno* 1878, p. 359.

98. **A. Kopp**—*Corrispondenza di Parigi del* 25 *gennaro* 1879, p. 376.

99. **H. Schiff**—*Corrispondenza di Torino del* 25 *febbraro* 1879, pagina 383.

100. **R. Gerstl**—*Corrispondenza di Londra del* 27 *febbraro*, p. 386.

101. **R. Biedermann** — *Resoconto delle Privative*, p 394.

102 **G. Lunge** — *Sull'anticloro*, p. 404.

103. **Bernheimer** — *Composti ferrocianidrici organici*, p, 408.

L'autore ha preparato i ferrocianuri tetrametil e tetraelilammonici.

104. **H. Weidel** — *Sulla berberina*, p. 410.

L'autore ossidando la berberina con l'acido nitrico ottiene un acido che, disseccato a 110° ha la composizione $C_8H_5NO_6$ e che chiama *acido berberonico.*

Esso costituisce un aggregato di cristalli prismatici, incolori e trasparenti dei quali Dischneiner ha determinato la forma, che si sciolgono considerevolmente nell'acqua bollente. Contiene $2H_2O$ che perde parzialmente già pel disseccamento all'aria e completamente a 105°. L'autore ne esamina diversi sali. Il suo sale calcico distillato con un eccesso di di calce sodata fornisce *piridina,* l'acido berberonico è quindi probabilmente acido piridintricarbonico $C_5H_2N(COOH)_3$.

L'autore nel terminare compara il nuovo acido con l'acido ossicincomeronico $C_{11}H_8N_2O_8$ e ne rileva le differenze.

105. **L. Barth e J. Schreder** — *Sull' azione della soda fusa sul fenol e sulla sintesi della floroglucina*, p 417.

Barth aveva precedentemente mostrato che l'acido benzoico fuso con potassa o con la soda si comportava diversamente. Il fenol fuso similmente con soda fornisce della floroglucina in tutti i riguardi identici a quella estratta da madurina; si formano pure pirocatechina e resorcina.

L'acido benzotrisolforico fuso con potassa fornisce un nuovo acido β-fenoldisolforico ed un monosolfacido di una biossibenzina; con la soda invece si forma della floroglucina.

106. **M Filetti**—*Sulla cinconina*, p. 423. V. Gazz. chim. t. IX, p. 67.

107. **O. Hesse** — *Notizia sul solfato di concinina*, p. 825.

108. **P. Griess** — *Osservazioni alla memoria di Weselsky e Benedikt « Sopra alcuni azocomposti »*, p. 426.

L'azobenzonaftilammina di W. e B. (V. questa Gazzetta t. VIII, p. 495.) era stata descritta sin dal 1864 dall'autore col nome di diazobenzolamidonaftol.

109. **O. Jacobsen** — *Sull'isocimene (parametilcumene)*, p. 429.

L'autore non essendo riuscito a preparare l'isopropiltoluene con joduro d'isopropile il bromotoluene ed il sodio, ha tentato di preparare lo stesso composto metilando il cumene.

Questo idrocarburo infatti (dall' acido cuminico) trattato col bromo in presenza del jodio dà un derivato bromurato bollente a 217°, il quale per l'azione del sodio e del joduro di metile fornisce la desiderata *parametilisopropilbenzina* (parametilcumene) che è stata trovata differenza dal cimene. Bolle infatti a 171-172°, e trattata con l' acido solforico fornisce due solfacidi isomeri.

Quello che si forma in maggior copia fornisce una solfamide fusibile a 97-98°. L'isocimensolfato sodico fuso con potassa dà primo un timol e poi acido ossitereftalico ed un *acido ossicuminico* fusibile a 85-87° (1).

In quanto alla formazione del cimene dall'alcool cuminico ossevata da Kraut l'autore la spiega ammettendo una trasposizione molecolare.

110. **O. Jacobsen** — *Sull'acido ossiparaxilico*, p. 434.

111. **L. Meyer** — *Sulla purificazione de mercurio*, p. 437.

L' autore dice che può adoperarsi con vantaggio una soluzione diluitissima di cloruro ferrico.

112. **Th. Carnelley** — *Sulla relazione fra il punto di fusione ed il coefficiente di dilatazione degli elementi*, p. 439.

Il coeficiente di dilatazione è tanto maggiore quanto più basso è situato il punto di fusione.

113. **P. Monnet, F. Beverdin ed E. Nölting** — *Sulla presenza del metanitrotoluene nel nitroluene tec nico;* p. 443.

Gli autori avendo trovato in una toluidina commerciale oltre alla para ed all'artotoluidina anche un poco di metatoluidina, hanno esaminato il nitrotoluene che serve a prepararla, ed ossidandolo sono riusciti a separare dell'acido metanitrobenzoico.

114. **P. Monnet, F. Bevertin ed E. Nölting**—*Sulla formazione della metatoluidina nella formazione della fucsina;* p. 445.

115. **F. Beilstein ed L. Jawein**—*Sulla determinazione quantitativa dello zinco;* p. 446.

116. **F. Beilstein ed L. Jawein** — *Trattamento degli elementi Bunsen;* p. 448.

117. **W. Königs** — *Sulla nitrochinolina;* p. 448.

La chinolina trattata con un miscuglio di acidi nitrico e solforico fornisce un *mononitroderivato*, sostanza solida cristallizzata, solubile nell'acqua bollente, e dotata ancora di proprieta basiche; per riduzione fornisce l'*amidochinolina* fusibile a 71-74.

118. **W. Hankò**—*Una nuova modificazione al processo di Simpson per determinare l'azoto;* p 451.

119. **W. Konigs** — *Sintesi della chinolina dall'allilanilina;* p. 453.

Si forma la chinolina facendo passare il vapore di allilanilina sull'ossido di piombo, scaldata al rosso oscuro.

120. **T. Fleiturann** — *Nichel e Cobalto*, p. 454.

121. **Adolfo Baeyer** — *Sull'azione del pentacloruro di fosforo sull'isatina e sostanze affini;* p. 456.

(1) *Questi risultati confermano quanto ho sempre sostenuto che cioè i derivati cuminici contengono l'isopropile ed il cimene il propile normale.* E. P.

L' isatina per l' azione del PCl_5 fornisce un *cloruro* C_8H_4ClNO, solubile con colore azzurro nell'etere, l'alcool, l'acido acetico, la benzina bollente, e che si fonde con scomposizione a 180°. Esso fornisce l'azzurro d'indaco per l'azione dello zinco in soluzione acetica o per quella dell'acido jodidrico: nel primo caso si forma ancora indago purpurina.

L' ossiindol dà per l'azione del PCl_5 un cloruro $C_8H_5Cl_2N$, che si isola difficilmente, e che si fonde a 103-104°, che si riduce con l'amalgama di sodio, ma che trattato in soluzione alcoolica con pezzi di sodio perde il cloro.

122. **W. Dunel** — *Sull'amidonitrosolfuro di ferro,* p. 461.

123. **A. v. Bechi** — *Sopra un nuovo modo di formazione degli acetoni,* p. 463.

Si forma etilfenilacetone $C_6H_5.CO.C_2H_5$ trattando con sodio un miscuglio di joduro di etile e di cloruro di benzoile.

124. **C. Boettinger** — *Notizia sulla quantità di acqua contenuta nel glicolato calcico,* p. 464.

La quantità di acqua contenuta nel glicolato calcico varia colla temperatura e la saturazione della soluzione.

124. **E. Mulder** — *Studj sulle Ureidi. Sintesi dell'acido dimetilbarbiturico,* p. 465.

126. **C. Fahlberg ed I. Remsen** — *Sull'ossidazione dell' ortotoluensolfamide,* p. 469.

Ossidando ortotoluensolfamide col permanganato potassico si forma *acido anidroortoluolsolfaminbenzoico* $C_6H_4\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\!>\!NH$, che cristallizza dall'acqua bollente e si fonde a 220° con decomposizione parziale; nella soluzione acquosa ha il comportamento di un acido e fornisce sali corrispondenti all'acido solfoaminbenzoico $C_6H_4\begin{matrix}COOH\\SO_2NH_2\end{matrix}$, dai quali però gli acidi precipitano l'anidride.

Contemporaneamente si forma pure *acido ortosolfobenzoico,* $C_6H_4\begin{matrix}COOH\\SO_3OH\end{matrix}$ del quale gli autori esaminano diversi sali.

127. **Al. Fitz** — *Sulla fermentazione,* p. 474.

128. **H. Schmidt e G. Schultz** — *Sopra gli azo, gli azoossi e gli idroazocomposti,* p. 482.

129. **H. Schmidt e G. Schultz** — *Sulle basi del difenile,* p. 485.

Gli autori hanno precedentemente mostrato che per l'azione di HCl sull'idroazobenzina si forma oltre alla benzidina un nuovo isomero che hanno chiamato δ-diamidodifenile; esso è meno solubile nell'acqua della benzidina e si fonde a 45°.

Il suo derivato diacetilico si fonde a 202°.

130. **H. Schmidt e G. Schultz** — *Sui difenoli,* p. 490.

Gli autori esaminano il γ *difenol* fusibile a 271° che si forma per l'azione dell'acido nitroso sulla benzidina (Griess), fondendo il difenilsolfato potassico con potassa (Engelhardt e Latschinoff) e distillando con calce l' *acido diossifenilbenzoico* (Schmidt e Schultz) ed il δ- *difenol*,

fusibile a 161°, che essi hanno ottenuto per l'azione dell'acido nitroso sul γ diamidodifenile.

131. **D. Gerali** — *Corrispondenza di Londra del* 13 *marzo* 1879, p. 498.

Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.

Annata 1879. T. LXXXVIII.

M. Berthelot — *Risposta à Pasteur*, p. 20.

Forcrand — *Formazione di oltremari organici*, p. 30.

Ottiene gli oltremari organici procedendo collo stesso metodo col quale ottiene gli oltremari metallici, partendo sempre da quello di argento; pone cioè a reagire l'oltremare argentico col joduro di un radicale alcoolico, opera però in tubi chiusi a 180° e per 50 a 60 ore.

E. Duvillier ed A. Boisine — *Sulla separazione delle etilamine*, p. 31.

M. Berthelot — *Ricerche sull'ozono e sull'effluvio elettrico*, p. 51.

M. Berthelot — *Sulla formazione degli eteri d'idracidi nello stato gassoso*, p. 52.

Trécul — *Esistono, tra gli esseri inferiori di cui noi ci occupiamo, delle specie esclusivamente aerobiose, e delle altre esclusivamente anarobiose? Tutti questi esseri debbono essere classificati in due classi, o in tre, o in una sola*, p. 54.

Pasteur — *Risposta al Berthelot*, p. 58.

E. Grimaux — *Sintesi dei derivati urici della serie dell'allossana*, pag. 85.

Ottiene la molonilurea dall'azione dell'ossiclosuro di fosforo su d'un miscuglio di acido malonico con urea. Ottiene il tiourato ammonico, dall'azione del solfito ammonico sul derivato nitroso, l'uramile per l'azione di quest'ultimo corpo sul cloruro stannoso, l'allossantina per l'azione dell'idrogeno solforato sull'acido dibromobarbiturico, la murexide trattando l'uramile proveniente dall'allossantina coll'ossido di mercurio. Anche l'acido tartronico egualmente trattato che l'acido malonico fornisce dei derivati urici e l'autore fonda su ciò un metodo per caratterizzare gli acidi malonico e tartronico cioè li trasforma, in piccoli saggi, ne' derivati urici descritti e questi saggia colla nota reazione dell'acido nitrico ed ammoniaca.

F. Musculus ed J. de Mering — *Dell'azione della diastasi, della saliva e del succo pancreatico sull'amido ed il glicogone*, p. 87.

G. Le Bon — *Nuove osservazioni sopra i danni dell'impiego del borace in polvere per la conservazione della carne*, p. 92.

M. Berthelot — *Osservazioni alla risposta di Pasteur*, p. 103.

Pasteur — *Risposta a Trécul*, p. 106.

Trécul — *Risposta a Pasteur*, p. 107.

Pasteur — *Osservazioni alla risposta di Trècul*, p. 107.

E. Demarçay — *Sull'acido tetrico ed i suoi omologhi*, p. 116.

L'a. in quest'ultimi tempi ha studiato parecchi omologhi dell' acido ettico; oggi si conoscono i seguenti termini di questa serie:

Acido tetrico $3C_4H_4O_2+H_2O$, corpo incoloro, cristallino; fonde a 189°, colora, come tutti i suoi omologhi, in rosso-violaceo il cloruro di ferro.

Acido pentico $3C_5H_6O_2 + H_2O$, cristallino, fusibile a 127°-128°.

Acido exico $3C_6H_8O_2 + H_2O$, ottenuto dall' etere acetilpropilacetico, incoloro, cristallino, fusibile a 126°.

Acido isoexico $3C_6H_8O_2 + H_2O$, ottenuto dall'etere acetilisopropilacetico, in bei cristalli fusibili a 124°.

Acido ettico $3C_7H_{10}O_2 + H_2O$, altrove descritto.

Hanno tutti quanti questi acidi proprietà chimiche simili, si scompongono a temperature superiori a 300° parzialmente distillando senza decomposizione. I radicali $C_4H_4O_2$, etc. si comportano come l'anidride silicica, cioè si uniscono ad una o più molecole di base.

L'acido nitrico fumante dà scarsi prodotti nitrati, l'acido solforico li scioglie senza alterarli, il cloro ed il bromo si addizionano dando prodotti liquidi che, alla temperatura ordinaria, resistono all'azione dell' acqua, l'idrogeno nascente non vi ha azione. Il percloruro di fosforo produce un olio clorurato che per l'acido tetrico è $C_4H_4Cl_2O$, ed avviene similmente coi suoi omologhi.

Quest'olio è incoloro, seccato su cloruro di calcio bolle a 171-172° con tracce di decomposizione. Fissa con facilità il cloro ed il bromo dando dei corpi benissimo cristallizzati. $C_4H_4Cl_2Br_2O$ fonde a 67°-67°,5. $C_4H_4Cl_4O$ fonde a 48°-48°,5.

L'acido pentico dà $C_5H_6Cl_2O$ di proprietà analoghe al $C_4H_4Cl_2O$ ma che si scompone più facilmente di quest'ultimo alla temperatura di ebollizione 189°-192°.

Gli omologhi superiori non sono volatili senza decomposizione ed hanno analoghe proprietà ai precedenti.

La potassa decompone questi acidi, a 150 gradi, secondo l'equazione $C_4H_4O_2 + 2KHO = C_3H_5KO_2 + CHKO_2$ in propionato e formiato.

Pasteur — *Terza risposta a Berthelot*, p. 133

V. Marcano ed A. Muntz—*Sulla composizione del banano e sull'utilizzazione di questo frutto*, p. 156.

Osservano che le farine di questo frutto che formano la base del vitto delle popolazioni equatoriali sono cibi essenzialmente feculenti e che perciò richiedono l'ajuto di cibi azotati. Notano che la grande estenzione che in questi ultimi tempi ha preso in quelle regioni la cultura di questa pianta rende il costo dei suoi frutti molto inferiori a quello di una lira ogni cento chilogrammi, e come tale, e perchè da essi frutti si ha a prima distillazione un'acqua vite a 56 gradi centesimali, si potrebbero utilizzare per la fabricazione dell'alcool.

A. Gaudin — *Sull'applicazione della sua teoria atomica a diversi minerali*, p. 158.

H. Moissan — *Sulle amalgame di cromo, di manganese, di ferro, di cobalto e di nichel e su d'un nuovo metodo di preparazione del cromo metallico*, p. 180.

Per doppia decomposizione, agitando una soluzione concentrata di protocloruro di cromo con amalgama di sodio, l'autore ottiene l'amalgama di cromo. Scaldata al di sopra di 350 gradi in una corrente d'idrogeno lascia per residuo del cromo metallico, nero, polveroso. Questo modo di preparazione dell'amalgama di cromo si applica al manganese al ferro, al cobalto ed al nichel. L'autore ha potuto ottenere l'amalgama di manganese anche per via elettrolitica. Distillando quest' amalgama a 440 gradi ottiene del manganese polverulento, che scompone l'acqua alla temperatura ordinaria e più speditamente a 100°. Ha ottenuto ancora per via elettrolitica le amalgame di nichel e di cobalto.

Ch. Bardy ed L. Bordet — *Sulla preparazione dell' etere metilformico e dell'alcool metilico puro*, p. 183.

Ottengono il formiato di metile dall'azione dell' acido cloridrico acquoso e dell' alcool metilico sul formiato sodico asciugato a 130-140° e polverulento. Ottengono un rendimento quasi teorico.

Saponificando l'étere ottenuto con soluzione di soda caustica e distillando ottengono, alcool metilico che segna 65 gradi all'alcoometro e che deaquificano distillandolo due volte sopra carbonato sodico, due sopra sodio ed una volta sopra anidride fosforica.

Hanno infine tentato di sostituire la calce alla soda e dicono di avere ottenuto risultati egualmente soddisfacenti.

F. Hètet — *Sui principii che danno al* Sarracenia pupurea *le sue proprietà terapeutiche*, p. 185.

Trova una materia alcalina di caratteri identici a quelli della veratrina, una ammina, già segnalata da Dragendorff, ed una altra sostanza alcalina sulla quale l'autore non si pronunzia. Continua i suoi studii.

C. Bancel e C. Husson — *Sulla fosforescenza della carne di gambero*, p. 191.

Mége-Mouriés—*Sulle proprietà del sal marino comparate a quelle dell'acqua di mare*, p. 192.

Bertelhot — *Osservazione sull'ultima di Pasteur*, p. 197.

Ph. Van Tieghem — *Sulla formazione della cellulosa*, p. 205.

Ogier — *Liquefazione dell'idrogeno siliciato*, p. 236.

L'idrogeno siliciato è liquido a — 11° sotto la pressione di 50 atmosfere; a — 5° sotto 70 atmosfere; a — 1° sotto 100 atmosfere; a 0° esso è rimasto gassoso sotto 150 e 200 atmosfere. Il punto critico è dunque situato in vicinanza di zero.

Ch. Bardy ed L. Bordet — *Dosamento dell' alcool metilico nei metileni commerciali*, p. 236.

Trécul — *Risposta a Pasteur*, p. 249.

Pasteur — *Risposta verbale a Trécul*, p. 254.

Trècul — *Risposta a Pasteur*, p. 254.

Pasteur — *Risposta a Trècul*, p. 255.

Pasteur — *Risposta a Berthelot*, p. 255.

B. Engel e Mottessier — *Sulla dissociazione dell' idrato di clorale*, p. 285.

Dimostrano la dissociazione dell'idrato di clorale distillandolo insieme a cloroformio.

P. Schutzenberger ed A. Destrem — *Ricerche sul lievito di birra*, p. 287.

E. Demarçay — *Sugli omologhi dell'acido ossiettico*, p. 288.

Gli omologhi dell' acido ossiettico che l' autore ha preparato sono i seguenti.

Acido ossitetrico $3C_4H_4O_3 + H_2O$, in cristalli fusibili a 203-204°.

Acido ossipentico $3C_5H_6O_3 + H_2O$, in cristalli fusibili a 193°

Acido ossiexico $3C_6H_8O_3 + H_2O$, derivato dall'etere propilacetilacetico, fonde a 173-174°.

Acido isoossiexico $3C_6H_8O_3 + H_2O$, derivato dall'etere isopropilacetilacetico, in cristalli fusibili a 186-187°.

Tutti questi acidi hanno proprietà simili, decompongono i carbonati, formano sali ordinariamente ben cristallizzati, e si eterificano facilmente. L'idrogeno nascente si fissa su loro, così per es. l'acido ossitetrico diviene $3C_4H_6O_3 + H_2O$ fusibile a 111°.

Il percloruro di fosforo forma dei cloruri oleosi che non distillano senza decomposizione alla pressione ordinaria. Trattati con alcool danno un etere. Così per l'acido tetrico il composto clorurato è $C_4H_3Cl_3O$, e l'etere corrispondente $C_4H_3(OC_2H_5)_3$.

A. Villiers — *Analisi d'un miele d'Etiopia*, p. 292.

B. Corenwinder — *Sul banano*, p. 293.

Conchiude similmente ai signori Marcano e Müntz che i frutti del banano possono benissimo essere industrialmente adoperati per la fabricazione dell'alcool.

L. L'Hote — *Sopra un processo d'arricchimento dei fosfati a ganghe carbonate*, p. 295.

Lecoq de Boisbaudran — *Il didimio della samarskite e quello della cerite*, p. 322.

L'autore, contrariamente a come aveva supposto De Lafontaine, crede che essi siano identici, imperocchè ha trovato, con le dovute purificazioni, che il didimio estratto dalla samarskite dà le tre strie bleu caretteristiche del didimio.

Lecoq de Boisbaudran — *Nuove strie spettrali osservate nelle sostanze estratte dalla samarskite*, p. 322.

Crede probabilissima la presenza di una nuova sostanza.

E. Demarçay — *Sui rapporti che uniscono gli acidi tetrico, ossitetrico e loro omologhi, al succinile, al malile e ad altri radicali acidi*, pag 341.

Le reazioni degli acidi tetrici ed ossitetrici descritte nelle memorie precedenti con molti gradi di certezza fanno rimontare alla costituzione di questi corpi.

L'Autore con buone ragioni e fondadosi sui prodotti ottenuti da' suoi composti nelle varie reazioni alle quali li ha sottoposti, sostiene l' idea da lui primamente emessa che in ciascuno di essi esista un triplo radicale unito ad una molecola d'acqua, e che questi radicali siano analoghi alle anidridi silicica e tungstica delle quali più molecole si uniscono ad una o più molecole di base.

Per rappresentare poi la costituzione di questi radicali egli deduce, per l'acido tetrico la form. $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CO-CO \end{array}$; e per l'ac. ossitetrico la $\begin{array}{c} CH_2-CHOH \\ | \quad\quad | \\ CO-CO \end{array}$

che sono i radicali succinile e malile degli acidi succinico e malico, e per rappresentare gli omologhi dell'acido tetrico e dell'ossitetrico ha preso questi radicali medesimi succinile e malile nei quali uno o due atomi d'idrogeno sono rimpiazzati da uno o due gruppi metile, etile etc.

E. Bourgoin — *Acido bromocitraconico*, p. 343.

Ha ottenuto l'acido bromocitraconico trattando a freddo l'acido citradibromopirotartrico con ossido d'argento umido e di recente preparato. Solubile in acqua, alcool ed etere.

Ne prepara ed analizza alcuni sali. Quest'acido, com equello di Cahours, che è un acido dibromo butirrico, danno facilmente acido bromocrotonico d'accordo con quanto aveva trovato Kèkulè, come prodotto definitivo della reazione.

L. Bourgeois — *Sulla produzione del cromato di barite cristallizzato*, p. 382.

Ottiene il cromato di bario cristallizzato fondendo al rosso vivo del cloruro di bario con cromato potassico e cromato sodico. Ottiene anche similmente il cromato di stronzio cristallizzato, del quale e di altri simili prodotti in seguito darà conoscenza.

P. Schutzenberger ed A. Destrem — *Sulla composizione del lievito di birra*, p. 383.

L. Prunier—*Sui carburi pirogenati del petrolio americano*, p. 386.

Dai prodotti ultimi della distillazione del petrolio, l'autore cava degli idrocarburi contenenti più del 97 per % di carbonio, mentre i più ricchi in carbonio sin ora conosciuti ne contengono meno del 95 (benzeritrene, pirene, etc.) La loro formola generale pare che sia $(C_6H_2)_n$, ed è da fissare il valore di n; per la qual cosa l'autore ricorre ai picrati dei quali ne ottiene due.

Hanriot — *Sul glicide*, p. 387.

Ottiene il glicide, che è la prima anidride della glicerina, dall'azione della barite caustica sulla soluzione eterea della monocloridrica glicerica. È un liquido incoloro inodoro, solubile in acqua, alcool, etere, di densità 1,165, bollente a 157° alla pressione ordinaria.

Combinandosi con l'acqua ricostituisce la glicerina. Si combina ai diversi acidi rigenerando gli eteri monoacidi corrispondenti della glicerina. Così l'autore ha ottenuto la mononitroglicerina che è un liquido giallastro, solubile in acqua ed alcool, che non distilla e riscaldato emette dei vapori bianchi infiammabili. Non esplode battuta.

S. Grawitz —*Sulla generazione del nero d'anilina per mezzo dei cromati in presenza dei clorati*, p. 389.

F. Pisani — *Sopra diversi seleniuri di piombo e di rame della Cordigliera delle Ande*, p. 391.

A. Trécul — *Risposta al sig. Van Tieghem intorno all'origine delle amilobacterie*, p. 401.

J. L. Soret—*Sugli spettri d'assorbimento del didimio e di alcune altre sostanze estratte dalle samarskite*, p. 422.

Th. Norton e J. Tcherniak — *Azione del solfocianato d'ammonio sull'acetone monoclorurato*, p. 424.

Ottengono un corpo: $C_5H_7Az_3S_2$, in bei cristalli fusibili a 114°. Ritorneranno sull'argomento.

E. Duvillier - *Sugli acidi amidati derivati dagli acidi α-butirrico ed isovalerico,* p. 425.

Aggiungendo lentamente, ad una soluzione acquosa concentrata di metilamina, dell'acido α-bromobutirico si ottiene l'acido *metilamido α-butirrico* CH_3--CH_2--$CH(AzHCH_3)$—COOH tenendo per parecchie ore a ricadere all'ebollizione. Prepara analogamente gli acidi metilamido isovalerico $(CH_3)_2$=CH--$CH(AzH,CH_3)$--COOH; l'acido etilamido α-butirrico e l'acido etilamidoisovalerico.

Trattando una soluzione eterea d'anilina con l'acido α-bromobutirico ottiene l'acido fenilamido α-butirico ed analogamente ottiene l'acido fenilamido isovalerico.

Descriverà in una altra comunicazione l'acido paracresilamido-α-butirrico e l'acido paracresilamidoisovalerico che analogamente si ottengono, ed altri corpi alla cui preparazione per ora attende.

A. Béchamp - *Sull'influenza dell'ossigeno sulla fermentazione alcoolica del lievito di birra,* p. 430.

L. Troost — *Sopra nuove combinazioni dell' acido cloridrico con l'ammoniaca,* p. 578.

Ottiene il cloridrato tetraammoniacale $HCl,4AzH_3$ ed il cloridrato ettaammonico $HCl,7AzH_3$ dall'azione del cloruro ammonico puro e secco su d'un eccesso di ammoniaca gassosa e tenendo il tutto in vasi chiusi a varie temperature.

Il primo fonde a + 7°, il secondo a — 18° e presenta tutti i caratteri della soprafusione e raffreddato rapidamente si solidifica a — 40° in massa cristallina traslucida.

J. Biban — *Delle combinazioni dell'idrogeno fosforato con il cloruro ramoso e del suo dosamento nei miscugli gassosi,* p. 581.

Facendo passare una corrente di idrogeno fosforato, sviluppato dall'azione reciproca del fosforo e del latte di calce, e lavato in HCl, in una campanella piena di soluzione cloridrica di cloruro ramoso il gas vi è completamente assorbito e ad un certo punto il liquido si rapprende in una massa cristallina, che per ulteriore arrivo di gas fosforico si ridiscioglie dando luogo, secondo l'autore, ad altri composti fosforati.

La massa cristallina raccolta e prestamente analizzata dà per risultato la formola $Cu_2Cl_2(P_2H_3)_2$, del cloruro di ramoso-difosfonio.

Le soluzioni ramose sature d'idrogeno fosforato sono limpide e si conservano facilmente e riscaldate cedono intorno ad 80 volte il loro volume di idrogeno fosforato che è tutto non inflammabile, il che forma un metodo di preparazione di questo corpo

Nei miscugli gassosi dosa l'idrogeno fosforato assorbendolo da una soluzione ramosa con la quale agita il miscuglio. Tra i gas non deve contenersi ossido di carbonio.

Hiortdahl—*Sulla forma cristallina delle combinazioni degli stannometili e dei loro omologhi,* p. 584.

L. Simonin — *Sopra un nuovo metodo di trattamento, per via secca, delle piriti di ferro e di rame,* p. 586.

E. Guignet -- *Sulla costituzione dell'olio,* p. 590.

P. Schutzenberger ed A. Destrem — *Sulla fermentazione alcoolica,* p. 593.

P. Caseneuve — *Sul dosamento del glucoso nel sangue*, p. 595.

E. Duvillier — *Derivati dell'acido metilossibutirico normale*, p. 598.

Ottiene e descrive il metilossibutirato di etile $CH_3-CH_2-CHOCH_3-COOC_2H_5$ liquido bollente a 159-161°, il metilossibutirato di metile, il bromobutirato di metile e la metilossibutiramide.

J. Béchamp — *Sulla natura delle albumine dell'*idrocele, p. 608.

F. Musculus — *Sulle modificazioni delle proprietà fisiche dell' amido*, p. 612.

M. Berthelot — *Sui cambiamenti lenti che il vino subisce nella sua conservazione*, p. 625.

Lecoq de Boisbaudran — *Osservazioni sopra alcuni punti di cristallogenia*, p. 629.

L. F. Nilson -- *Sull'itterbina, nuova terra del Marignac*, p. 642.

L. F. Nilson — *Lo scandio, nuovo elemento*, p. 645.

A. Etard — *Sul cianosolfito di potassio*, p. 649.

Facendo passare una corrente di anidride solforosa in una soluzione fredda di cianuro di potassio al 40 per 100 e purificando il prodotto solido che si ottiene, si ha un composto della formola SO_2KCAz,H_2O che è il cianosolfito di potassio, in aghi aggruppati in masse sferiche, solubile in acqua. Dall'insieme di varie reazioni l' autore deduce che il composto cennato ha la formola $(OH)_2{=}S{<}^{CAz}_{K}{>}O$, nella quale si ha un nuovo esempio di solfo seivalente.

Trattando con un acido diluito una soluzione di cianosolfito si ottiene un precipitato bianco il quale corrisponde alla formola: SO_2KCAz, $SO_2HCAz,3H_2O$ ed è un cianosolfito acido di potassio.

P. Sabatier — *Studio termochimico dei solfuri alcalino-terrosi*, pag. 651.

J. Montgolfier ed E. Girard — *Sopra diversi joduri e bromuri alcoolici*, p. 653.

Il rimpiazzamento del bromo al jodio di alcuni joduri alcoolici si fa per via diretta, o trattando i joduri con bromuro di mercurio in tubi chiusi ed a 180°. Questa ultima reazione non avviene però per il joduro d'allile, pel quale si ottiene una massa nerastra; se si scalda al di la di 200° si forma abondante quantità d'idruro di propilene e può servire alla preparazione di questo corpo.

Intorno alla sostituzione del cloro al bromo: il bromuro di etilene col cloruro di mercurio dà, come hanno annunziato Friedel e Silva, del cloruro di etilene, ma inoltre gli autori hanno ottenuto del clorobromuro di etilene operando ad una temperatura molto prossima a 180° gradi (forse 175-180°).

Ph. de Clermont ed J. Frommel — *Sulla formazione dell'aurina*, p. 655.

Confermano l'equazione seguente: $CO_2+3C_6H_5OH = 2H_2O+C_{19}H_{14}O_3$ cioè che una molecola di anidride carbonica si unisce con tre di fenol per darne due di acqua ed una di aurina. Fanno prove sperimentali dimostranti però che l'anidride carbonica bisogna che sia allo stato nascente.

S. De Luca — *Ricerche chimiche sopra una materia filamentosa trovate negli scavi di pompei*, p. 694.

Ch. Tanret —*Sugli alcali del granato*, p. 716.

A. Béchamp — *Della formazione dell'acido carbonico, dell'alcool e dell'acido acetico dal solo lievito, al coverto dell'ossigeno e sotto la influenza di questo elemento*, p. 719.

A. Cahours — *Sopra i joduri degli stannopropili*, p. 725.

Riviene sopra un suo lavoro di sei anni addietro e rettifica l'errore corso nel ritenere per joduro di sesquistannoetile quello che lo era di propile, prepara varii joduri stanno propilici e si propone, insieme al sig. Demarçay, di riprendere lo studio di questi composti organometallici dello stagno.

Malland e Le Chatellier—*Sulla costatazione della presenza del gas esplosivo nell'atmosfera delle miniere*, p. 749.

Ch. Richet — *Alcune condizioni della fermentazione lattica*, p. 750.

Dastre — *Sui granuli amilacei ed amiloidi dell'uovo*, p. 752.

D'Arsonval - *Dosamento dello zucchero nel sangue*, p. 753.

P. Picard —*Sul metodo impiegato da Cl. Bernard per il dosamento degli zuccheri riduttori nel sangue*, p. 755.

L. Jolly — *Sulla distribuzione dei fosfati nei differenti elementi del sangue*, p. 756.

L. Criè — *Sulla formazione d' una materia amiloide particolare* p. 759.

Is. Pierre ed Ed. Puchot — *Ricerche complementari sopra i prodotti della distillazione degli alcoli*, p. 787.

A. Gorgeau — *Sulla produzione artificiale del biossido di manganese*, p. 796.

J. Lefort — *Sopra i tungstati*, p. 798.

In precedenti memorie si è occupato dei tungstati e dei ditungstati terrosi e metallici, ora si occupa e prepara i tritungstati, mescolando soluzioni acquose concentrate il più possibile di tritungstato di sodio ed acetato di un metallo qualsiasi.

P. Truchot—*Lettera a Dumas sugli apparecchi di Lavoisier*, p. 810.

Esiste ben conservato dalla famiglia dell'illustre fondatore della chimica moderna il laboratorio di chimica ed il gabinetto di fisica ove il Lavoisier lavorava.

Loir — *Funzione chimica dell'acido acetico anidro*, p. 812.

Per certe considerazioni teoretiche si è condotto ad ammettere che le anidridi debbono possedere le funzioni delle aldeidi. L'autore per l'anidride acetica appoggia la teoria con l'esperienza, dimostrando che l'anidride acetica dà alcool con agenti ossidanti, che si combina col bisolfito sodico dando luogo ad un prodotto cristallino, che si combina all'ammoniaca dando un composto cristallizzato insolubile nell'etere e che è avido di ossigeno tanto da decolorare il permanganato, da ridurre il nitrato d'argento, ecc.

L. Jousselin —*Sulla nitrosoguanidina*, p. 814.

Da' un metodo per ottenere la nitrosoguanidina da lui ottenuta (Vedi Gazzetta Chimica t. 8 p. 217) in quantità notevole e descrive l' azione

che su di essa esercitano gli acidi, gli alcali, gli agenti riduttori, e ne descrive una reazione particolare.

G. Witz — *Sul valore di certi agenti chimici impiegati nella impressione in nero d'anilina*, p. 816.

Moitessier ed E. Engel — *Sulle leggi di dissociazione*, p. 861.

P. Cazeneuve — *Sul dosamento del glucoso nel sangue*, p. 864.

A. Béchamp — *Fatti per servire alla storia del lievito di birra e della fermentazione alcoolica. Azione fisica e fisiologica di certe sostanze saline ed altre sul lievito normale*, p 866.

M. Berthelot — *Sul calore di formazione del cianogeno*, p. 877.

Fiedel, Crafts ed Ador—*Sopra alcuni derivati del durol (α-tetrametilbenzina)*, p. 880.

Hanno disciolto del durol nel cloruro di benzoile a caldo, hanno aggiunto del cloruro d'alluminio, ed hanno così ottenuto il fenildurilcarbonile ed il durene-dicarbonildifenilo; o più semplicemente: il duril benzoile $C_6H(CH_3)_4—CO—C_6H_5$, ed il durenedibenzoile $C_6(CH_3)_4(COC_6H_5)_2$. Il primo è solubile in alcool caldo, il 2° non lo è, ma è invece solubile nella benzina. Entrambi in cristalli prismatici: il primo fondente a 119° il 2° a 269-270°.

Le analisi di questi due acetoni si accordano bene colla teoria. L'azione della potassa fusa, sul secondo non ha dato acido ftalico tetrametilato, come avrebbe potuto aspettarsi, ma da entrambi ha dato acido benzoico e durol.

Esaminano l'azione di un miscuglio di acido nitrico e solforico e del bromo, dalla cui ultima azione deducono, con altri prodotti, il dibromodurol fusibile a 202-203°. La riduzione del durilbenzoile ha dato un prodotto non sublimabile che trattato con sodio ha dato l'idrocarburo: $C_6H_2(CH_3)_4CH_2C_6H_5$; ed una parte sublimabile che è il miscuglio di altre due, una fondente a 77°,5 e l'altra a 120 gradi.

J. A. Le Bel—*Sul limite dalla separazione dell'alcool e dell'acqua colla distillazione*, p. 912.

E. Duvillier—*Sopra un nuovo isomero dell'acido angelico*, p. 913.

Facendo agire il bromoisoossivalerato d'etile sull'etilato sodico ottiene insieme all'acido isoossivalerico, l'acido isoangelico per la reazione seguente: $(CH_3)_2=CH—CHBr—COOC_2H_5+C_2H_5ONa=(CH_3)_2=C=CH—COOC_2H_5$. Esso è in cristalli incolori, trasparenti, anidri, insolubili in acqua, solubili in alcool ed etere. L'analisi conferma la composizione indicata dalla formola precedente.

J. Montgolfier — *Trasformazione, dell'acido canforico in canfora*, p. 915.

L'autore che ha trasformato la canfora in acido canforico adesso viene di eseguire la trasformazione inversa. Le relazioni della canfora coll'acido canforico possono essere comparate a quelle dell'aldeide acetica coll'acido acetico e però l'a. ha ottenuto la trasformazione anzidetta scaldando insieme del canforato e del formiato di calcio. La canfora prodotta resta disciolta in un liquido bollente a 230-235° che probabilmente è un isomero del forone ed omologo inferiore della canfora: il canfene.

A. Wurtz — *Sulle basi derivate dall'aldol-ammonico*, p. 940.

J. Ogier — *Ricerche termiche sull'etere silicico*, p. 970.

Ph. De-Clermont — *Dell'azione dei sali ammoniacali sopra alcuni solfuri metallici e dell' applicazione dei fatti osservati all' analisi minerale,* p. 972.

De Forcrand—*Sopra un nuovo modo di formazione della glicocolla per mezzo dell'etere nitroacetico,* p. 974.

Dall'azione dell'etere monobromoacetico sul nitrito d'argento ottiene l'etere dell'acido nitrato derivato dall'acido glicolico, cioè l'etere nitroacetico. Bolle a 151-152°. Riducendo questo composto a mezzo dello stagno ed acido cloridrico, ottiene il cloridrato di glicocolla che tratta con l'ossido d' argento onde più facilmente avere la glicocolla dal glicollato di argento da cui l'ottiene per mezzo dell'idrogeno solforato.

Engel — *Sulla produzione di* conidies *da un* Bacillus, p. 976.

A. Cahours ed A. Etard — *Sopra un nuovo derivato della nicotina,* p. 999.

Osservano che indubiamente la nicotina si attacca colla piridina e che si può avere la piridina ossidando la nicotina e scomponendo col calore l'acido carboossipiridenico formato, che si scinde in acido carbonico e piridina. La reazione inversa non si è potuta eseguire sin ora.

Dall'azione dello zolfo sulla nicotina a 160-170° ottengono una base solforata di cui studiano il cloridrato, il cloroplatinato ed il cloromercurato. Esaminano ancora l'azione, dei reattivi generali degli alcaloidi, sulla detta base di cui danno esatta descrizione. Continuano i loro lavori.

J. Reiset — *Ricerche sulla proporzione dell'acido carbonico nell'aria,* p. 1007.

Dalle di lui esperienze risulta che l' aria contiene, in media, 2,942 per 10000 di acido carbonico.

Lorin—*Studio preliminare dell'azione degli acidi sopra i sali senza l'intervento d'un dissolvente,* p. 1029.

Ed. Willm — *Sulla presenza del mercurio nelle acque minerali di Saint-Nectaire* p. 1032.

L. Jolly — *Sul modo di combinazione del ferro nell'emoglobina,* pag 1037.

Frémy —*Ricerche chimiche sulla formazione del carbon fossile,* p. 1048.

J. L. Soret — *Fluorescenza dei sali dei metalli terrosi,* p. 1077.

E. Marchand — *Sulla diffusione della litina e la sua presenza nelle acque del mare,* p. 1084.

É una reclamazione di priorità.

L. Jousselin — *Sopra i sali di guanidina,* p. 1086.

W. de Miller — *Reclamazione di priorità per l' acido isoangelico,* p. 1096.

S. Grawitz — *Reclamazione di priorità sul soggetto dei derivati nitrati dell'alizzarina,* p. 1097.

M. Berthelot — *Sulle amalgame alcaline e sullo stato nascente,* pag. 1108.

A. Cahours ed E. Demarçay — *Sugli stanno-propili e gli isostanno-propili,* p. 1112.

A pag. 725 di questo tomo dei Comptes Rendus il sig. Cahours ha fatto conoscere che dall'azione del joduro di propile sullo stagno si ot-

tiene il djoduro di distanno-propile e che dall'azione dello stesso joduro di propile su d'una lega di stagno e sodio, in cui quest'ultimo metallo sia del 10 per 100, si ottiene il monojoduro di tristanno-propile.

Ora gli autori osservano che il djoduro di distanno-propile verso 250 gradi dà luogo a formazione di joduro di stagno, propilene e propane e che perciò per purificarsi bisogna che si distilli nel vuoto dove occorre temperatura più bassa. Analoga decomposizione avviene pel di joduro di distannetile.

Il dijoduro di distanno propile è un liquido incoloro, bollente a 270-273 gradi; trattato con soluzione di potassa o d'ammoniaca dà ossido di distanno-propile e questo con HCl a caldo dà dicloruro di distanno-propile; ottengono anche il dibromuro ed esaminano l'azione di varii reattivi sull'ossido mensionato.

L'ioduro di tristanno-propile è liquido incoloro mobilissimo bollente tra 260 e 262° e di odore penetrantissimo.

Distillato su potassa caustica dà un prodotto volatile, appena solubile in acqua, cristallizzabile in prismi fondenti tra 22 e 30°, di proprietà alcaline pronunziatissime, che è l'idrato dell'ossido corrispondente.

Esaminano anche il comportamento di varii reattivi su questo corpo.

Ottengono il dioduro di distanno-isopropile dall'azione del joduro corrispondente sulle foglie di stagno in tubi chiusi a 100°. Questo verso 250-255 gradi dà pure joduro di stagno ed altri prodotti. Bolle a 265-268.

L'ammoniaca e la potassa acquosa danno l'ossido corrispondente di cui gli autori danno i caratteri ed il comportamento con alcuni reattivi. Ha proprietà basiche molto marcate.

Rimpiazzando le foglie di stagno per la lega come sopra, anche in questo secondo caso ottengono l'isomero ioduro di tristannoisoprepile il quale distillato colla potassa caustica dà l'idrato d'ossido di tristannoisoproprile che gli autori descrivono.

N. Lockyer — *Sopra le strie del vapore di sodio,* p. 1124.

Urbain e Renoul — *Sopra una combinazione dell'allumina con l'acido carbonico,* p. 1133.

Gli autori conchiudono che, contrariamente a come sin ora si è creduto, l'allumina è suscettibile di combinarsi con l'acido carbonico e di formare un composto, che in vero è molto instabile, e si propongono di esaminare se gli altri sesquiossidi sono suscettibili di formare delle combinazioni analoghe.

Lawrence Smith — *Sulla comunicazione precedente,* p. 1135.

Osserva che esiste un minerale che è composto di carbonato d' allumina e di soda che egli ha già chiamato *dawsonite* e che si trova a Montrial nel Canadà.

Ad. Wurtz — *Sulle basi derivate dall'aldol-ammonico,* p. 1154.

Lawrence Smith e Lecoq de Boisbaudran — *Sullo spettro del nitrato di didimio,* p. 1167.

Lecoq de Boisbaudran — *Sullo spettro del nitrato d' erbio,* pag. 1167.

Poulet — *Sulla formazione del carbon di terra,* p. 1177.

Mouton — *Sulle leggi della dispersione,* p. 1189.

A. Rosenstiehl—*Sopra gli spettri d'assorbimento dell'alizzarina e di alcune materie coloranti che ne derivano,* p. 1194.

R. Engel e Moitessier — *Sulla dissociazione del solfuro ammonico*, p. 1201.

J. Coquillion — *Azione del vapor d'acqua sull'ossido di carbonio in presenza del filo di platino portato al rosso*, p. 1204.

M. Wassermann—*Sopra alcuni derivati del metileugenol*, p. 1206.

Non è riuscito a trasformare il metileugenol in acido epianico. Ha però ottenuto risultati che sono degni di nota e che confermano (secondo lui) la costituzione da lui stesso attribuita all'eugenol.

Dibromuro di metileugenolmonobromurato $C_6H_2Br(OCH_3)_2,C_3H_5Br_2$. Questo composto si ha dall'azione del bromo sul metileugenol in soluzione eterea. Cristallizza in lunghi aghi setacei fusibili a 77-78°, solubili in alcool ed in etere.

Metileugenol monobromurato $C_6H_2Br(OCH_3)_2,C_3H_5$. Questo composto si ottiene da una soluzione alcolica di dibromuro di metileugenol monobromurato con due volte il suo peso di limatura di zinco. La reazione è terminata dopo quattro o cinque giorni. È liquido, incoloro, bollente a 190° alla pressione di m. 0,020 solubile in alcool, etere, acido acetico.

Acido metileugetinico $C_6H_2(OCH_3)_2C_3H_5,COOH$. Ha preparato questo composto trattando il metileugenol monobromurato con l'etere clorossicarbonico e l'amalgama di sodio al 3 per 100. Separa questo dagli altri composti ottenuti bollendo con potassa alcolica, filtrando, e precipitando con acido cloridrico. L'acido metileugetinico cristallizza in aghi appiattiti giallastri, fusibili a 180, solubili in alcool ed etere.

Mercuro eugenol $(C_{11}H_{13}O_2)_2Hg$. Si ottiene nella reazione precedente insieme all'etere metileugetinico, quando si impiega un eccesso di amalgama di sodio. È in cristalli fusibili a 140°, incolori, solubili in alcool ed etere.

Ossidando l'acido metileugetinico col permanganato non ottiene l'acido opianico, ottiene invece un'altro corpo di cui la formola, che lui stesso gli attribuisce, non gli sembra sufficientemente stabilita, ma dichiara non poter essere altra quando per l'eugenol si ammette la costituzione che egli vi ha data.

E. Duvillier — *Sopra un isomero dell'acido angelico, l'acido dimetilacrilico*, p. 1209.

Riconosce la reclamazione di priorità fattane da Miller e siccome il metodo da lui seguito per ottenere l'acido sudetto è diverso da quello già seguito del Miller, dice che resta la di lui nota per far conoscere un nuovo metodo di formazione dell'acido dimetilacrilico.

H. Sainte-Claire Deville — *Sulla densità di vapore del bisolfidrato ammonico*, p. 1239.

L. Troost — *Sui solfidrati basici d'ammoniaca*, p. 1267.

Dice che i risultati numerici essendo più complessi per i solfidrati d'ammoniaca che per i cloruri ha preferito pubblicare prima (17 marzo 1879) i risultati relativi ai cloruri ma che al più presto pubblicherà quelli relativi ai solfidrati.

Ad. Carnot — *Sopra un nuovo solfato di manganese naturale (mallardite) ed una nuova varietà di solfato di ferro (luchite)* p. 1268.

R. Pictet — *Studio sulla costituzione molecolare dei liquidi per mezzo del loro coefficiente di dilatazione, del loro calorico specifico e del loro peso atomico*, p. 1315.

Fr. de Jussieu — *Studio sulle leghe di piombo e di antimonio ed in particolare sulle fusioni e le soprasaturazioni che esse presentano,* pagina 1321.

A. Girard — *Nota sulla produzione dell'idrocelluloso,* p. 1322.

H. Joulie — *Sulla retrogradazione dei superfosfati,* p. 1324.

M. Berthelot — *Sulla costituzione chimica delle amalgame alcaline,* p. 1335.

H. Debray — *Sopra una particolarità d'una esperienza di Gay-Lussac e Thenard,* p. 1340.

Lecoq de Boisbaudran — *Esame spettroscopico dell' itterbina* , pag. 1342.

Conferma che la terra cennata contiene un nuovo elemento: l'*itterbio* associandosi alle ricerche del Marignac e segnalando uno spettro d'emissione specifico per questo nuovo elemento.

E. Engel ed A. Moitessier — *Sulla dissociazione del solfidrato d'ammonio,* p. 1353.

E. Ador ed J. M. Crafts — *Azione dell' anidride ftalica sulla naftalina in presenza di cloruro d'alluminio,* p 1355.

Friedel e Crafts dall'azione dell'anidride ftalica sulla benzina ottengono in abondanza l' acido ortobenzoilbenzoico per la reazione:

$C_6H_6+C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O = C_6H_5COC_6H_4COOH$. Gli autori nella speranza di ottenere un acido simile, ove invece del fenile fosse il gruppo naftile $C_{10}H_7$, hanno fatto agire anidride ftalica con naftalina e cloruro d'alluminio. E pare che realmente l' abbiano ottenuto, insieme ad un idrocarburo che probabilmente è un isomero del crisene, ma come prodotto secondario, imperocchè dell'acido non ne ebbero che un pajo di grammi e dell'idrocarburo gr. 0,5; mentre in una seconda operazione non han potuto ricavare alcuna quantità nè dell'uno nè dell'altro.

CAMILLO COLOMBO.

Zeitschrift für analytische Chemie.

Vol XVIII, 1879

K. Kessler — *Della determinazione del manganese, particolarmente nelle leghe di manganese e ferro,* p. 1.

L'autore, considerando come producansi oggi delle ghise manganesifere contenenti 80 o 90 % di manganese, modifica il suo antico metodo di analisi di tali prodotti (Zeit. d. an. Ch. anno II , p. 255). Egli sostituisce, nelle separazioni del ferro dal manganese, la precipitazione a freddo mercè il solfato di soda a quella già in uso con l'acetato di soda ed a caldo.

La soluzione contenente il manganese viene trattata dipoi con un miscuglio di acqua di bromo, di cloruro di zinco e di acetato di sodio, precipitandone così il manganese allo stato di biossido. Onde determinare quest'ultimo quantitativamente, trattasi con del cloruro d'antimonio, fino a che esso passi dal nero al grigio chiaro, aggiuggendovi allora dell'acido cloridrico sino a discioglierlo completamonte: la soluzione così ottenuta sarà trattata con del permanganato potassico, insino a che una passeggera colorazione avverta come essa sia saturata.

Onde por termine all'analisi basterà poi determinare la quantità di permanganato che il cloruro d'antimonio adoperato nella ricerca avrebbe richiesto per saturarsi da solo; dalla differenza fra tale quantità e quella effettivamente adoperata ricaverassi mercè facili calcoli la ricchezza in manganese dell'oggetto analizzato.

E. Popper — *Determinazione quantitativa di un precipitato senza filtrazione, lavamento ed asciuttamento dello stesso.* Cont. e fine (Zeit. f. an. Ch. 1877), p. 14.

Concluso nella precedente comunicazione come il peso del precipitato sia dato dalla formola;

$$N = \frac{S}{S-s}(G-g)$$

nella quale N è il peso del precipitato, S il peso specifico dello stesso, *s* il peso specifico del liquido dopo la precipitazione, *g* il peso del picnometro pieno di tale liquido e G quello del pichonometro contenente liquido e precipitato, l'autore passa in seguito alla determinazione del peso specifico dei precipitati più comuni in analisi. Egli fa dapprima considerare come dalla formola sopra esposta abbiasi facilmente l'altra:

$$S = \frac{N-(G-g)}{N}\, s$$

dalla quale, conoscendo il peso della sostanze impiegate e coll'aiuto delle formole molecolari, sarà facile determinare il valore di S. I pesi specifici che l'autore trova in tal modo non differiscono considerevolmente da quelli trovati cogli altri metodi. Introducendo i dati così ottenuti nella formola primitiva calcolasi in seguito il peso cercato.

C. Wolff — *Analisi spettrale quantitativamente,* p. 38.

L'autore espone una serie di osservazioni sulla determinazione quantitativamente dei corpi seguenti:

Cobalto. La soluzione alcoolica di solfocianuro di cobalto offre uno spettro di assorbimento formato da una larga e forte zona fra $B_{82}C-C_{90}D$, col massimo d'assorbimento a $C_{47}D$, dà una debole e stretta riga in $D_{12}E$. La zona più adatta per le ricerche è compresa fra $C_{39}D-C_{55}D$. Il coefficiente di assorbimento del cobalto determinato con tale procedimento fu trovato dall'autore di 0,00006617 = log. 0,82066 − 5.

Rame. Nella determinazione del rame allo stato di ossido di rame ammoniacale l'autore trova che per tale soluzione la regione sensibile è compresa fra $C_{62}D-C_{82}D$ e che il coefficiente d'assorbimento del rame determinato in tale modo è di 0,002049 - log. 0,31158 — 3.

Ferro. Mercè la riduzione di quantità equivalenti di sali di rame tale metallo determinasi coll'ossido di rame ammoniacale; il coefficiente di ossorbimento fu trovato dall'autore di 0,001805 = log. 0,25642 — 3.

C. Doelter — *Sulla determinazione del sottossido di ferro nei silicati,* p. 50.

L'autore correge i metodi finora adoperati, i quali non permettono grande esattezza che mercè l' uso di costosi apparecchi di platino, nel modo seguente. Dopo il trattamento cogli acidi fluoridrico e solforico il minerale viene riscaldato onde scacciarne il primo dei corpi sopra mentovati; si eliminano così le cause di errore provenieti dall'acido fluridrico stesso e delle sue impurità gli acidi solforoso e solfidrico.

Il riscaldamento si fa in una atmosfera di biossido di carbonio.

W. Pillitz — *Analisi delle meteoriti di Zsadány,* p. 58.

L'autore discute dapprima i metodi in uso per separare nelle pietre meteoriche i metalli dagli altri corpi e si attiene in ultimo al processo di Boussingault per la separazione del ferro dal carbonio.

I risultati da lui attenuti sono i seguenti:

Per 100 p. in peso della meteorite Cu + Sn 0,63, Fe 18,23, Mn 1,64, Ni 2,77, Co tracce, FeO 11,09, MnO tracce, Al_2O_3 2,23, Cr_2O_3 0,94, MgO 16,46, CaO 3,45, K_2O 0,31, Na_2O 0,31, S 2,65, Pb 0,45, C 0,21, cromato di ferro 0,56, SeO_2 34,88 = 100,79.

E. Reichert — *Semplificazione del metodo di Hehner per l'analisi del burro* (p. 68).

Tale semplificazione consiste: Nel saponificare una costante quantità di materia grassa, sciogliere il sapone in un dato volume d'acqua e poi decomporre con una determinata quantita di acido solforico. Distillasi quindi il tutto sino a che sia passata una quantità fissa di distillato, il quale titolasi poi con dell'acqua si soda.

G. Bischof — *Determinazione di piccole quantità di piombo,* p 73.

L'autore modifica il metodo colorimetrico adoperato pel primo de Pelouze nel modo seguente: L'acqua minerale contenente il metallo viene evaporata ed il residuo digerito in un leggiero eccesso di acido cloridrico puro, si filtra indi la soluzione e vi si fa passare la corrente di idrogeno solforato: la soluzione verrà dapprima però saturata con la minor quantità possibile di ammoniaca e di poi con acido cloridrico puro.

L' autore aveva riconosciuto che col metodo già in uso si andava soggetti a degli errori non indifferenti, causa la poca sensibilità delle reazioni.

L. Klein — *Determinazione del carbonio nella ghisa,* p. 76.

E. Donath — *Sul riconoscimento dei cromati e dell'acido cromico libero,* p. 78.

J. Grossmann — *La determinazione dei solfiti e degli iposolfiti,* pag. 79.

Bronner — *Uso delle lampade di Hempel per l'assaggio delle leghe d'argento nelle publiche lezioni,* p. 81.

La parte essenziale di tale metodo consiste nel calcinare la lega in una debole corrente di ossigeno, onde ottiensi un notevole risparmio di tempo.

Dietzell e Kressner — *Sull'analisi del burro,* p. 83.

E. Schöne — *Sulla determinazione quantitativa del perossido d'idrogeno*, p. 133.

Le sue ricerche, sulle quantità di H_2O_2 contenute nelle Secrezioni atmosferiche, condussero l'autore allo esame dei varii metodi di analisi qunntitativa di tale prodotto ed a stabilire un metodo colorimetrico che si prostasse all'analisi di corpi contenentene una piccolissima quantità.

Mercè una prolungata evaporazione nel vuoto, in presenza di acido solforico concentrato, operazione che produce la perdita del 70 % del prodotto, l'autore ha ottenuta dell'acqua ossigenata assolutamente priva d'acqua e di cui egli determinò la densità = 1,4555.

Verificata sul prodotto così ottenuto la esattezza della equazione che esprime l'azione dell'acqua ossigenata sul permanganato potassico in presenza dell'acido solforico, l'autore passa dipoi allo esame de' varii metodi di analisi.

Determinazione col permanganato potassico: Secondo l'autore, allorquando il titolo della soluzione di permanganato sia determinato con del ferro puro o con del solfato ammonico ferroso ben asciutto, questo metodo permette una grande esattezza. Le osservazieni di Berthelot il quale aveva espresso dei dubbii da una parte sull'ossidarsi del solfato ammonico ferroso in soluzione e sulla quantità variabile d'acqua che questo sale contiene, dall'altra sull'influeuza che il carbonio contenuto sempre nel ferro può esercitare ossidandosi, sui dati della reazione vengono eliminate dacchè: Conoscesi da una parte che l'ossidazione non avviene che dopo un tempo considerevole che la soluzione fu preparata e dall'altra che il carbonio del ferro svolgendosi durante il trattamento cogli acidi allo stato di idrogeno carbonato non può quindi alterare l'analisi.

Passando agli altri metodi, la determinazione mercè l'acido iodidrico diventa inservibile allorquando le quantità di perossido da determinare sieno molto piccole; il metodo gassometrico offre del pari poca esattezza. L'autore non si è occupato di determinare se la reazione coll'indaco sia suscettibile di analisi quantitava.

Metodo colorimetrico. Preparata una miscela di due debolissime soluzioni di amido e di ioduro di potassio e divisala in dieci porzioni, trattansi queste rispettivamente con dieci soluzioni di acqua ossigenata contenente ognuna da 0,1 ad 1 mg. per litro; seguitane la ben nota reazione si avrà così una scala colorimetrica alla quale potranno paragonarsi i prodotti di reazioni analoghe ottenute colle secrezioni atmosferiche. Una tale scala può stabilirsi con delle quantità di H_2O_2 ancora più deboli che quelle sovra esposte, ma non superiori perchè allorquando il perossido d'idrogeno supera 1 mg. per litro la reazione diventa insensibile: in ogni caso tale scala, anche preservandola dai raggi solari non potrà conservarsi per più di 10 o 15 giorni.

O. Lindemann — *Determinazione volumetrica dell'ossigeno libero contenuto nelle miscele gassose, eseguita col fosforo*, p. 158.

L'autore descrive un suo semplicissimo apparecchio formato da una buretta graduata e da un vaso contenente del fosforo, ambedue messi in comunicazione mercè un tubo capillare intermezzato da un tubo a T i cui rami orizzontali rendonsi anche capillari introducendovi una bacchettina di vetro. Tanto il vaso che la buretta comunicano alla loro parte

inferiore mercè tubi di gomma con vasi pieni d'acqua e possono riempirsi o vuotarsi col semplice spostamento di livello. Introducendo nella buretta il miscuglio da analizzare e misurandolo, facendolo poi passare nel vaso col fosforo dove l' ossigeno sarà assorbito, e quindi di nuovo nella buretta si misurerà la diminuizione di volume e quindi l'ossigeno assorbito.

C. Mann —*Nuovo metodo di analisi quantitativa dello zinco*, p. 162.

Questo metodo riposa sulla facile decomposizione che il solfuro di zinco prova in presenza del cloruro d'argento secco cambiandosi in cloruro di zinco neutro, la di cui ricchezza in cloro determinasi poi volumetricamente col metodo di Volhard.

L. F. Nilson — *Critica del vecchio metodo di Bunsen ecc.*, p. 165.

Contiensi in questa memoria la risposta ad una polemica da Bunsen publicata negli Annali di Liebig (192 305) in seguito alla critica che l'autore aveva fatta al suo vecchio metodo di separazione dell' arsenico dall' antimonio.

L'autore conferma le sue idee e le appoggia con una nuova serie di esperienze da lui eseguite.

A. Classen—*Di un nuovo metodo di separazione dell'ossido di ferro e dell'allumina dal manganese*, p. 175.

Tale metodo riposa sul fatto che in una soluzione di ossalato di manganese e di potassio, fatta trattando il sale di manganese con eccesso di ossalato potassico, l'acido acetico determina un precipitato di ossalato manganico insolubile, mentre con soluzioni di ossalati di ferro e d'allumina non si ha precipitato. La influenza dei cloruri alcalini che possono trovarsi nel liquido viene neutralizzata trattandolo, prima che coll'acido acetico, con del cloruro di zinco. Si avrà allora un precipitato di ossalato di manganese e zinco che trasformarsi in carbonato e poi in ossido, il quale trattato con HCl darà dal cloro dalla cui quantità determinata mercè l' ioduro di potassio si calcolerà quindi il manganese cercato.

A. Classen—*Determinazione quantitativa del cobalto, zinco e nichel precipitandoli quali ossalati*, p. 189.

È un metodo analogo al precedente; nichel e zinco vengono determinati allo stato di ossidi, il cobalto allo stato metallico riducendo il suo ossido in una corrente di idrogeno.

A Classen—*Sulla separazione del manganese dallo zinco*, p. 194.

Breve critica di un metodo proposto da Tamm.

E. Bohlig — *Sull'analisi dell'acqua*, p. 195.

Osserva come il metodo comunemente adoperato sia cattivo, poichè l'ebollizione dell'acqua da analizzare determina delle doppie decomposizioni fra i sali che essa tiene disciolti.

S. Koettstorfer — *Nuovo metodo di ricerca dei corpi grassi stranieri contenuti nel burro*, p. 196 e 431.

Questo metodo riposa sulla quantità media di potassa che richiedesi per la saponificazione di un dato peso di burro; tale quantità varierà entro limiti determinati per del burro puro e offrirà delle variazioni anomali quando il burro conterrà dei corpi grassi stranieri.

Weigert E. — *Sulla determinazione dell'ac. acetico nel vino*, p. 207.

J. Petri — *Determinazione spettroscopica della segala cornuta contenuta nella farina*, p. 211.

La farina da esaminare, 20 grammi, viene fatta bollire con dell' all'alcool per cinque minuti decantasi quindi l'alcool che in seguito a tale ebollizione si è colorato in giallo, e ripetesi l'operazione tante volte sino a che l'alcool resti perfettamente incoloro. In tale liquido versansi allora venti gocce di acido solforico diluito ed agitasi il tutto senza però farlo bollire; l'alcool assume allora un bel colore rosso. Si lascia riposare e decanta in seguito il liquido che servirà per l'analisi spettroscopica.

Una tale soluzione osservata allo spettroscpio mostra tre fasce d'assorbimento aventi la posizione:

Scala	I 10,9 — 10,5	II 9,0 — 8,1	III 6,4 — 5,7
Spettro solare	» $D_{78}E - D_{93}E$	» $E_{52}F - E_{88}F$	» $F_{26}G - F_{39}G$

Il massimo di assorbimento per tali zone è situato rispettivamente in

Scala	I 10,7	II 8,5	III 6,1
Sale	» $D_{85}E$	» $E_{71}F$	» $F_{32}G$
Lunghezza d'onde	» 536,4	» 497,5	» 466,7
» secondo Wollf	» 337,0	» 499,4	» 466,7

La lunghezza d'onde fu determinata colla distanza Sr. δ.

La scala dello strumento era formata nel modo seguente:

Luce dei metalli.

$$K\alpha = 1 - 17{,}3, \quad Li\ \alpha = 13{,}3, \quad Na = 13{,}0, \quad Sr\delta = 5{,}7$$

Linee solari.

$$B = 15{,}8, \quad C = 15{,}0, \quad D = 13{,}0, \quad E = 10{,}3, \quad b = 9{,}6, \quad F = 7{,}8, \quad G = 2{,}4.$$

H. Albert e L. Siegfrield — *Della determinazione dei perfosfati,* pag. 220.

B. E. Dietzell ed M. G. Dresner — *Determinazione dell' acido fosforico nel guano dei pesci,* p. 225.

Concludono come in tale sostanza l'acido fosforico non trovasi solo allo stato di fosfato di calce, ma bensì ancora allo stato di fosfato alcalino e di combinazione organica, forse nucleina.

I. Ressler — *Sulla reazione dell'acido tartrico libero e dell'acido solforico nel vino,* p. 230.

L'autore fa nuove esperienze in risposta a delle osservazioni di Claus sui metodi adoperati dall'autore nelle sue ricerche.

H. Boler — *Apparato per determinare la solubilità,* vedi memoria originale, p. 239.

A. Gawalowski — *Calcimetro di Scheibler ricostruito da servire anche da azotometro,* p. 244.

A. Gawalowski — *Composizione di varie qualità di carta da filtro del commercio,* p. 226.

A. Classen — *Sopra un nuovo metodo di analisi quantitativa di semplice applicazione,* p. 373.

La natura e la estensione di tale memoria non permettendone un riassunto: rimandiamo chi ne voglia aver conoscenza alla pubblicazione originale. Facciamo solo conoscere come essa si occupi della separazione e determinazione quantitativa del ferro, cobalto, manganese, nichel, zinco, magnesia, allumina, acidi solforico ed arsenico.

W. Hempel — *Dei limiti di determinazione dell' ossido di carbonio*, p. 399.

L'autore, modificando alquanto il metodo di Vogel, ed esperimentando contemporaneamente sopra dei topi vivi, di cui poi analizzava spettroscopicamente il sangue, è venuto alle seguenti conclusioni: Che adoperando delle quantità considerevoli d'aria, almeno 10 l., è possibile tanto nel sangue diluito, quanto negli animali viventi (Topi) di determinare facilmente l'ossido di carbonio in quantità di 0,05 %.

Che il limite di tale determinazione scende per un topo a 0,03 %.

Che osservasi già negli animali per 0,05 % di ossido di carbonio dei forti sintomi di avvelenamento.

W. Hempel—*Nuovo fornello a gas con apparecchio di ossidazione*, pag. 404.

C. Plugge—*Della decomposizione del cianuro mercurico mercè gli acidi diluiti, e dell'azione del cloruro di sodio in tale reazione*, p. 408.

In seguito alle numerose contradizioni che osservasi negli scrittori di tossicologia e di medicina legale sul modo d'agire del cianuro di mercurio nell' organismo e sulle decomposizione che essa può subire in presenza degli acidi, l'autore ha istituito una serie di esperienze su tale soggetto. Da queste risulta che gli acidi minerali, decompongono il cianuro mercurico formando dell'acido cianidrico libero, e che fra essi l' acido cloridrico è il più energico a determinare tale reazione e che il cloruro di sodio in presenza di un acido qualsiasi decompone ancor esso energicamente tale cianuro formando pure dell'acido cianidrico libero.

P. Waage—*Studii sull'ebbullioscopo*, p. 417. V. memoria originale.

R. Leeds — *Determinazione dei nitrati in soluzioni molto diluite*, pag. 428.

J. Koettstorfer—*Nuovo metodo per ricercare i grassi estranei nel burro*, p. 431.

H. Precht — *Determinazione quantitativa del magnesio*, p. 438.

I sali solubili di magnesio vengono, secondo il metodo esposto dall'autore, precipitati con una soluzione di potassa di conosciuta composizione, ed il liquido restante viene determinato con la soluzione titolata di un acido qualsiasi.

F. Tschaplowitz—*Nuovo volumenometro*, p. 440.

F. Tschaplowitz—*Apparato per la determinazione delle sostanze grasse*, p. 441.

Marx—*Apparato per spostare il cavaliere nelle bilance*, p. 442.

O. Schott — *Determinazione del iodio nei varec*, p. 443.

H. Precht — *La determinazione del potassio allo stato di cloruro doppio col platino*, p. 509.

Espone il metodo comunemente in uso corredandolo di qualche piccola aggiunta.

H. Precht — *Determinazione quantitativa dell' acido solforico nei solfati*, p. 521.

W. Ohl — *La determinazione elettrolitica del cobalto, nichel, rame ed i vantaggi che essa offre nella chimica analitica* p. 523.

V. Schwarzenbach — *Nuovo apparato a scuotimento,* p. 531.

Dal fatto che i cambiamenti chimici fra due corpi eterogenei sono dipendenti dal contatto delle loro molecole, e dal ricordo di una esperienza di Schönbein, fatta nel 1848, il quale avea mercè la semplice agitazione in una bottiglia, da una miscela di piombo metallico e di perossido di piomo sospesi nell' acqua, ottenuta una massa uniforme di ossido di piombo, l'autore fu condotto a costruire un apparato onde utilizzare il movimento quale produttore delle reazioni chimiche.

Tale apparato consiste in un piccolo motore idraulico portante due sostegni per flasche ad uno dei quali esso impartisce un movimento verticale, all'altro un movimento orizzontale. L'apparato è disposto così che ciascuna flasca può ricevere 300 ondulazioni al minuto. L'autore non ha osservato, in seguito a tale agitazione, alcun notevole riscaldamento delle materie contenute nelle flasche, come pure pochissimo o nessun svolgimento di gas ne è seguito per i liquidi contenenti corpi gassosi in soluzione.

Le flasche dell'apparato possono essere di qualunque dimensione e di vetro.

In quanto agli importanti risultati ottenuti con tale apparecchio l'autore fa notare quale esempio i seguenti:

I. $1/4$ di litro di nitrobenzol scosso insieme a della polvere di zinco e soluzione di potassa cambiossi dopo 20 minuti completamenie in anilina la quale poteva essere completamente distillata.

II. del nitrobenzol agitato lungamente con della polvere di zinco colorassi in rosso-scuro per la seguita formazione di azobenzol.

III. ed alcuni altri che non riportiamo per brevità. Tale motore vendesi dall'inventore in Berna al prezzo di L. 300.

R. Leeds—*Della scoperta e della determinazione dell'acido nitroso nell'acqua potabile, negli acidi ecc.* p. 335.

I. Con metadiamidobenzol. Siccome la colorazione che tale reagente induce nei nitriti in soluzione è molta simile al colore delle soluzioni di caramele, così l' autore compiglia di usare per le determinazioni colorimetriche un prisma, ripieno di tale ultima soluzione, graduato una volta definitivamente.

II. Con ioduro di potassio riguardo alla reazione in generale l' autore trova che: all' oscuro, col libero contatto dell' aria ed in presenza di uguali quantità di acido libero la quantità di iodo posta in libertà cresce col crescere dell'ioduro che è in soluzione. Alla luce, nelle istesse circostanze l'iodio reso libero è proporzionale alla intensità della illuminazione ed alla sua durata; se però si impedisce il contatto coll' aria atmosferica allora malgrado la esposizione alla luce diretta ed a temperatura elevata la decomposizione non avrà luogo.

La reazione di cui si tratta è sensibile solo per liquidi che contengono meno di 0,5 mg. di N_2O_3 in 100 cc. e diventa dippiù poco esatta nel toccare i suoi limiti inferiori di fusibilità.

Sull'influsso delle sostanze coloranti che la soluzione può contenere l'autore conclude: 1° Se il liquido da titolare è incoloro e libero da so-

stanze organiche od inorganiche che possano variare la quantità dell'ossigeno in esso disciolto la determinazione col metodo colorimetrico può essere liberamente eseguita.

2° Se la soluzione è colorata e contiene sostanze organiche od altre che possano assorbire dell'ossigeno bisogna, onde ottenere una buona determinazione, togliere allora la soluzione dal contatto dell'aria.

L'autore nota in ultimo: Che fuori del contatto dell'aria ed in presenza del biossido di carbonio una soluzione di salda d'amido iodurata decomponesi allorquando possegga un certo grado di concentrazione (1 : 3, 1 : 10).

Che in queste ricerche ottenne un composto dell'amido, il quale per il suo modo di comportarsi coi reagenti ed in particolare per la colorazione azzurra che vi induce l'ossigeno, sarà verosimilmente un composto dell'amido coll'acido idroiodico.

K. Kraut — *Sulla carta da filtro e sul filtrare,* p. 535.

A. Brenken — *Ricerche sugli olii da ungere,* p. 546.

A. Wagner — *Formazione del protossido d'azoto nella decomposizione del salnitro al color rosso* p. 559.

Mediante una serie di ricerche l'autore trova che nella reazione espressa dalla formola:

$$Cr_2O_3 + 2KNO_3 + K_2CO_3 = 2K_2CrO_4 + 2NO + CO_2,$$

l'ossido di cromo non può essere sostituito da alcun altro ossido metallico, quando trattasi di ricerche quantitative.

A. Wagner — *Presenza dell'ossido di carbonio nella riduzione del biossido di carbonio mercé il sottossido di zinco portato al rosso,* pagina 559.

A. Gawalowski — *Determinazione del biossido di carbonio allo stato gassoso* p. 560.

G. Merling — *Sui composti della litina coll'acido fosforico,* p. 563.

L. De Koninк — *Dell'azione di carbonati alcalini fondenti sul platino* p. 569.

S. Wolff — *Separazione dei corpi grassi dal sapone,* p. 570.

L'autore trova che l'anilina pura discioglie i corpi grassi e le resine senza attaccare il sapone.

O. Rebuffat.

Bulletin de la Société chimique de Paris

T. XXXI.

Ed. Willm — *Sopra alcuni minerali d'Auvergne,* p. 3.

J. Riban — *Sopra la trasformazione dell'amido in glucoso per l'acqua fredda.*

L'autore fa osservare che l'amido, non solo per l'azione dell' acqua

bollente, ma ancora per l'azione prolungata dell'acqua fredda satura di sal marino si trasforma in glucoso. Dopo un anno questa trasformazione è sensibile; dopo parecchi anni è completa. In allora l' amido si è trasformato per $^9/_{10}$ in zucchero e per $^1/_{10}$ in destrina, senza che la soluzione osservata al microscopio abbia lasciato scorgere dei fermenti organizzati.

Camille Vincent e Delachanal — *Determinazione della densità e dei coefficienti di dilatazione del cloruro di metile,* p. 11.

Gli autori costruiscono una curva colle densità del cloruro di metile prese di 5 in 5 gradi tra — 30° e + 50°.

Calcolano inoltre per lo stesso corpo i tre seguenti coefficienti di dilatazione:

$\alpha = 00193929$
$\beta = 0{,}00000183121$
$\gamma - 0{,}000000105916.$

A. Rotenstiehl — *Osservazioni sulla memoria di E. ed O. Fischer relativa alla costituzione delle rosaniline,* p. 13.

L'autore a proposito del succennato l'avoro, richiama l' attenzione sopra una sua memoria pubblicata nel Bullettin etc. T. XI, p. 301, in cui ha stabilito l'esistenza di tre rosaniline.

La prima α che risulta dall'unione di paratoluidina ed anilina.

La seconda β risultante da un miscuglio di ortotoluidina ed anilina.

La terza (α, β) che proviene da un miscuglio di para ed ortotoluidina con anilina, la quale rosanilina che si estrae dalle fucsine commerciali era stata ritenuta come un miscuglio delle due isomere, finchè ultime ricerche hanno dimostrato essere una sola e nuova rosanilina.

Ora secondo l' autore, E. ed O. Fischer non esaminano che la 1ª e 3ª rosanilina, non tenendo conto della rosanilina β.

Reclama inoltre la priorità sulla natura del rosso di toluene, di cui aveva stabilito la composizione e provata l'identità colla rosanilina (α,β)

A. Deschamps — *Preparazione e proprietà del cobaltocianuro di potassio e di alcuni derivati,* p. 51.

L'autore prepara il cobaltocianuro potassico. 1°. Versando a poco a poco una soluzione raffreddata a 0° di cianuro potassico sopra una soluzione egualmente raffreddata di cloruro di cobalto. Si forma allora un precipitato bruno rossastro di cianuro cobaltoso: si raccoglie questo precipitato, si lava dal cloruro potassico, si pone in un vase raffreddato e vi si aggiunge un eccesso di soluzione raffreddata di cianuro potassico. Si forma un precipitato verde cupo di cianuro di potassio e di cobalto che si scioglie in un eccesso di cianuro per dare origine ad un liquido rosso da cui dopo aggiunta di alcool e dopo un certo tempo si separano dei cristalli di un bel violetto ametista di cobalto-cianuro potassico alterabilissimi all'aria e che si conservano sotto l'alcool. L'autore ha anche preparato questo sale per dialisi tra il cianuro potassico e il cloruro di cobalto. La sua soluzione precipita in giallo i sali di bario e stronzio e in violetto i sali di ferro.

Edme. Bourgoin — *Sulle curve di solubilità degli acidi salicilico e benzoico,* p. 53.

L'autore descrive le curve di solubilità dell'acido salicilico e del benzoico tra 0° e 75° e vi trova molta analogia.

stanze organiche od inorganiche che possano variare la quantità dell'ossigeno in esso disciolto la determinazione col metodo colorimetrico può essere liberamente eseguita.

2° Se la soluzione è colorata e contiene sostanze organiche od altre che possano assorbire dell'ossigeno bisogna, onde ottenere una buona determinazione, togliere allora la soluzione dal contatto dell'aria.

L'autore nota in ultimo: Che fuori del contatto dell'aria ed in presenza del biossido di carbonio una soluzione di salda d'amido iodurata decomponesi allorquando possegga un certo grado di concentrazione (1:3, 1:10).

Che in queste ricerche ottenne un composto dell'amido, il quale per il suo modo di comportarsi coi reagenti ed in particolare per la colorazione azzurra che vi induce l'ossigeno, sarà verosimilmente un composto dell'amido coll'acido idroiodico.

K. Kraut — *Sulla carta da filtro e sul filtrare,* p. 535.

A. Brenken — *Ricerche sugli olii da ungere,* p. 546.

A. Wagner — *Formazione del protossido d'azoto nella decomposizione del salnitro al color rosso* p. 559.

Mediante una serie di ricerche l'autore trova che nella reazione espressa dalla formola:

$$Cr_2O_3 + 2KNO_3 + K_2CO_3 = 2K_2CrO_4 + 2NO + CO_2,$$

l'ossido di cromo non può essere sostituito da alcun altro ossido metallico, quando trattasi di ricerche quantitative.

A. Wagner—*Presenza dell'ossido di carbonio nella riduzione del biossido di carbonio mercé il sottossido di zinco portato al rosso,* pagina 559.

A. Gawalowski — *Determinazione del biossido di carbonio allo stato gassoso* p. 560.

G. Merling—*Sui composti della litina coll'acido fosforico,* p. 563.

L. De Koninck — *Dell'azione di carbonati alcalini fondenti sul platino* p. 569.

S. Wolff — *Separazione dei corpi grassi dal sapone,* p. 570.

L'autore trova che l'anilina pura discioglie i corpi grassi e le resine senza attaccare il sapone.

O. Rebuffat.

Bulletin de la Société chimique de Paris

T. XXXI.

Ed. Willm — *Sopra alcuni minerali d'Auvergne,* p. 3.

J. Riban —*Sopra la trasformazione dell'amido in glucoso per l'acqua fredda.*

L'autore fa osservare che l'amido, non solo per l'azione dell' acqua

bollente, ma ancora per l'azione prolungata dell'acqua fredda satura di sal marino si trasforma in glucoso. Dopo un anno questa trasformazione è sensibile; dopo parecchi anni è completa. In allora l' amido si è trasformato per $^9/_{10}$ in zucchero e per $^1/_{10}$ in destrina, senza che la soluzione osservata al microscopio abbia lasciato scorgere dei fermenti organizzati.

Camille Vincent e Delachanal — *Determinazione della densità e dei coefficienti di dilatazione del cloruro di metile,* p. 11.

Gli autori costruiscono una curva colle densità del cloruro di metile prese di 5 in 5 gradi tra — 30° e + 50°.

Calcolano inoltre per lo stesso corpo i tre seguenti coefficienti di dilatazione:

$\alpha = 00193929$
$\beta = 0,00000183121$
$\gamma - 0,000000105916$.

A. Rotenstiehl — *Osservazioni sulla memoria di E. ed O. Fischer relativa alla costituzione delle rosaniline,* p. 13.

L'autore a proposito del succennato l'avoro, richiama l' attenzione sopra una sua memoria pubblicata nel Bullettin etc. T. XI, p. 301, in cui ha stabilito l'esistenza di tre rosaniline.

La prima α che risulta dall'unione di paratoluidina ed anilina.

La seconda β risultante da un miscuglio di ortotoluidina ed anilina.

La terza (α, β) che proviene da un miscuglio di para ed ortotoluidina con anilina, la quale rosanilina che si estrae dalle fucsine commerciali era stata ritenuta come un miscuglio delle due isomere, finchè ultime ricerche hanno dimostrato essere una sola e nuova rosanilina.

Ora secondo l' autore, E. ed O. Fischer non esaminano che la 1ª e 3ª rosanilina, non tenendo conto della rosanilina β.

Reclama inoltre la priorità sulla natura del rosso di toluene, di cui aveva stabilito la composizione e provata l'identità colla rosanilina (α,β)

A. Deschamps — *Preparazione e proprietà del cobaltocianuro di potassio e di alcuni derivati,* p. 51.

L'autore prepara il cobaltocianuro potassico. 1°. Versando a poco a poco una soluzione raffreddata a 0° di cianuro potassico sopra una soluzione egualmente raffreddata di cloruro di cobalto. Si forma allora un precipitato bruno rossastro di cianuro cobaltoso: si raccoglie questo precipitato, si lava dal cloruro potassico, si pone in un vase raffreddato e vi si aggiunge un eccesso di soluzione raffreddata di cianuro potassico. Si forma un precipitato verde cupo di cianuro di potassio e di cobalto che si scioglie in un eccesso di cianuro per dare origine ad un liquido rosso da cui dopo aggiunta di alcool e dopo un certo tempo si separano dei cristalli di un bel violetto ametista di cobalto-cianuro potassico alterabilissimi all'aria e che si conservano sotto l'alcool. L'autore ha anche preparato questo sale per dialisi tra il cianuro potassico e il cloruro di cobalto. La sua soluzione precipita in giallo i sali di bario e stronzio e in violetto i sali di ferro.

Edme. Bourgoin — *Sulle curve di solubilità degli acidi salicilico e benzoico,* p. 53.

L'autore descrive le curve di solubilità dell'acido salicilico e del benzoico tra 0° e 75° e vi trova molta analogia.

Antony. Guyard — *Nota sul carminafta di Laurent*, p. 64.

L'autore mentre con naftalina, bicromato potassico ed acido solforico, in varie condizioni, non aveva ottenuto che acido ftalico, ottiene il carminafta sciogliendo un equivalente di naftalina in acido acetico cristallizzabile e aggiungendo 12 equivalenti di acido cromico. La reazione si agevola con leggiero calore.

Seguendo il processo di Laurent, trattando il liquido con un alcali, filtrando e acidificando il liquido si precipita il carminafta in fiocchi rossi.

Veramente secondo l'autore non è però il carminafta che per l'azione dell'acido cromico sulla naftalina prende origine, ma bensì una sostanza gialla solubile nell'acido acetico, da cui si può separare per aggiunta di molta acqua e filtrazione. È poi questa sostanza gialla, che cogli alcali dà un liquido rosso che per l'azione degli acidi lascia precipitare il carminafta.

J. Lermontoff — *Corrispondenza Russa*, p. 67.

E. Morokine — *Ossidazione del diallile e del glicol exilico che ne deriva*, p. 72.

L'autore ossida con diversi metodi il diallile per arrivare alla sua costituzione. Partendo da diallile bollente a 59-61°, che prepara con zinco e ioduro di allile in presenza di etere formico, ossida inoltre il glicol exilico ed ottiene acido acetico e CO_2 come prodotti finali in entrambi i casi. Crede infine che finora nessuna di queste esperienze porti luce sulla costituzione del diallile.

E. Gal ed A. Etard — *Ricerche sulla strichnina*, p. 98.

Gli autori riscaldando in tubi chiusi, per circa 40 ore, della strichnina con acqua di barite tra 135 e 140°, versando il contenuto dei tubi in acqua distillata bollente (2 vol.), scacciando l'eccesso di barite con CO_2 e svaporando a bagno maria fuori il contatto dell'aria, hanno visto depositare una sostanza bianca, cristallina, insolubile in quasi tutti i solventi, solubile nell'HCl, che purificata e analizzata hanno trovato corrispondere alla formola $C_{21}H_{26}N_2O_4$ e che perciò chiamano *diidrostrichnina*. Prenderebbe origine secondo l'equazione:

$$C_{21}H_{22}N_2O_2+2H_2O=C_{21}H_{26}N_2O_4$$

Dalle acque madri hanno inoltre ottenuto un'altra base in cristalli gialli brillanti, che chiamano *triidrostrichnina*, e che corrisponde al prodotto di addizione di tre molecole di acqua.

Pierre Miquel — *Sulla fermentazione succinica*, p. 101.

L'autore è pervenuto ad isolare l'infusorio che provoca la fermentazione dell'asparagina pura, la quale avviene tutte le volte che si aggiunge qualche goccia di acqua a una soluzione minerale di asparagina. Chiama *bacterie commune* quest'infusorio di cui constata l'esistenza in tutte le acque compresa la piovana.

J. A. Le Bel — *Alcool amilico destrogiro*, p. 104.

L'autore studia in varie condizioni l'azione delle muffe sull'alcool amilico reso inattivo, per trasformarlo in destrogiro.

F. Musculus ed J. De Mering — *Dell'azione della diastasi e del succo pancreatico sull'amido e sul glicogene*, p. 105.

P. Monnet, F. Reverdin ed E. Noelting — *Sull'anilina e le toluidine metilate e le materie coloranti che ne derivano*, pag. 116.

A. Cossa — *Sul serpentino di Verrayes (Valle d'Aosta)*, p. 130.

E. Grimaux — *Sintesi dei derivati urici della serie dell'alloxana*, p. 146. (V. Gazz. chim. t. X, p. 176).

H. Moissan — *Sulle amalgame di manganese, ferro, cobalto, nichel e sopra un nuovo metodo di preparazione del cromo metallico*, p. 149.

A. Terreil — *Analisi di diversi frammenti metallici provenienti dalle sepolture peruviane di Ancona presso Lima*, p. 151.

A. Terreil — *Nuova determinazione dell'equivalente chimico dell'alluminio*, p. 153.

L'autore prepara questo corpo per decomposizione dell' acido cloridrico con alluminio e si mette in condizioni di potere raccogliere tutto l'idrogeno che in questa reazione si mette in libertà. In tal modo trova 9,01 per equivalente dell'alluminio.

Stabilisce d' altra parte la composizione centesimale del cloruro di alluminio:

$$Al = 20,26$$
$$Cl = 79,74$$

e trova che questa composizione corrisponde alla formola AlCl quando si prenda per equivalente 9, e corrisponde invece ad Al_2Cl_3 quando si prende il numero già prima trovato 13,5, il quale del resto concorda solo col calorico specifico dell'alluminio, colla legge dell'isomorfismo, e colla densità di vapore del cloruro di alluminio determinato da Deville e Troost.

A. Terreil — *Nuovo metodo di determinazione dei punti di fusione dei corpi organici*, p. 155.

L'autore introduce una piccola quantità della sostanza fusa per mezzo di un tubicino in un punto del serbatoio stesso del termometro che pone al di sopra di una lampada in modo che la temperatura si elevi gradatamente. Così determina il punto di liquefazione e di solidificazione e ripete l'esperienze finchè questi coincidono.

Camillo Vincent — *Nota sulla presenza dei nitrili nei prodotti della decomposizione pirogenata di vinacce di barbabietole*, p. 156.

L'autore constata, oltre all'alcool metilico e all'acetonitrilo, nella calcinazione delle vinacce anche la presenza dei propionitrile, butironitrile e valeronitrile, trattando con latte di calce, poi trasformando in eteri i prodotti bruti per separare questi acidi che isola rispettivamente.

J. Riban — *Sulla canfora di Bornèo. Reclamazione di priorità*, p. 157.

L. Prunier e R. David — *Sulla natura di certi prodotti accessorii ottenuti nel trattamento industriale dei petroli della Pensilvania*, p. 158.

De Forcrand — *Sulla formazione di oltremari organici*, p. 161. (V. Gazz. chim. t. X, p. 30).

V. Deshayes — *Nota sui rapporti esistenti tra la composizione chimica e le proprietà meccaniche dell'acciaio*, p. 166.

P. Schützenberger — *Nota sopra un recente lavoro di B. Aronheim*, p. 194.

L'autore assicura l'esistenza degli acetati di cloro e di iodo che Aronheim non ha ottenuto.

P. I. Cléve — *Sui clorostannati delle terre rare*, p 195.

L'autore prepara i clorostannati di lantano, ittrio, cerio, didimio, e trova ch'essi sono perfettamente analoghi ai cloroplatinati degli stessi metalli.

J. Lermontoff — *Corrispondenza russa*, p. 197.

A. Etard — *Ricerche sui solfacidi*, p. 200.

L'autore prepara da molti sesquisolfati misti, per l'azione dell'acido solforico in condizioni speciali, dei sesquisolfati acidi. Descrive il sesquisolfato acido di ferro e allumina $Al_2(SO_4)_6Fe_2,SO_4H_2$; il sesquisolfato acido di ferro e cromo, $Cr_2(SO_4)_6Fe_2,H_2SO_4$, quello di cromo e manganese, di cromo ed alluminio etc.

V. Deshayes — *Nota sul rapporto esistente fra la composizione chimica e le proprietà meccaniche dell'acciaio*, p. 205.

M. Berthelot — *Sulla formazione termica delle combinazioni dell'ossido di carbonio cogli altri elementi*, p. 227.

M. Berthelot — *Sui calorici specifici e il calore di fusione del gallio*, p. 229.

M. Berthelot — *Spostamento reciproco tra gli acidi deboli*, p. 230.

M. Berthelot — *Sul potere rotatorio dello stirolene*, p. 232.

M. Bémont — *Sul dosamento totale dell'azoto negli ingrassi*, p. 242.

L'autore per adoperare il metodo di Warrentrapp e Will anche nel caso che gl'ingrassi contengono dei nitrati mescola l'ingrasso da analizzare con un peso di zucchero doppio di quello dei nitrati che vi possano essere contenuti e poi scalda con calce sodata.

Leon Bourgeois — *Produzione del cromato di barite cristallino* p. 243.

E. Ador ed A. Billiet — *Sopra alcuni idrocarburi che prendono origine nell'azione del cloruro di metile sul toluene in presenza di cloruro di alluminio*, p. 244.

Gli autori trovano che la porzione d'idrocarburi, bollente da 130 a 145° cotiene principalmente del metaxilol e poco paraxilol; la porz. bollente a 150-170°, principalmente del pseudocumene e dal 15 al 20 % di mesitilene, e quella bollente tra 185 e 204° contiene in massima parte il β durol di Jannasch (Ber. t. VIII, 355).

M. Berthelot — *Sulla affinità relativa e gli spostamenti reciproci dell'ossigeno e degli elementi alogeni*, p. 254.

Schützenberger — *Osservazioni sopra una nota del prof. Widemann inserita negli Annali di Poggendorf*, p. 291.

L'autore risponde a talune osservazioni fatte dal prof. Widemann sui risultati di una elettrolisi dell'acetato di rame fatta dall'aut. nel 1856, che tendono a porre in dubbio la presenza di un nuovo stato allotropico del rame asserita allora dall'autore, attribuendo la diversità dei caratteri di questo rame alla presenza di ossido di rame che sempre si ottiene in questa elettrolisi, com'egli stesso aveva prima trovato.

L'autore dice di aver ridotto la quantità di ossido fino a meno del 5 % operando diversamente, e che tutte le proprietà e la densità di questo rame, bastano a farlo ritenere una nuova modificazione allotropica.

Henri Grosheintz — *Reclamazione di priorità intorno ad una nota relativa alla preparazione del glicol*, p. 293,

L. Prunier — *Studio sui carburi incompleti ottenuti dal petrolio americano*, p. 293.

L'autore dà il riassunto e le conclusioni del lavoro di cui si è fatto cenno nello stesso volume a p. 158.

Antony Guyard — *Nota sul ioduro potassico iodurato*, p. 297.

L' autore crede che facendo disciogliere 9 parti di iodio in 4 parti di ioduro potassico, proporzione che corrisponde quasi agli equivalenti degli stessi, si formi un vero composto I_2K, che sarebbe un bijoduro. In pruova di che adduce che la soluzione di I_2K precipita dai sali di di piombo un biioduro o tetraioduro I_2Pb o I_4Pb, sotto forma di un precipitato quasi nero che non contiene iodio, e così i sali stannosi e i mercurosi. Però nel caso del bicloruro di mercurio si ottiene del iodio libero e biioduro di mercurio, e nel caso del nitrato d' argento del iodo libero e del ioduro di argento.

Ciò attribuisce alla grande instabilità del bijoduro potassico.

Antony Guyard — *Dell'azione dell'acido ossalico sui clorati, bromati e iodati*, p. 299.

L'autore consiglia l'uso delle soluzioni acquose soprasature di acido ossalico per svelare la presenza dei clorati, bromati e iodati, imperocchè una soluzione siffatta portata all'ebollizione con uno di essi lo decompone regolarmente sviluppando cloro o bromo o jodo e colorandosi del colore del gas che si sviluppa. Nel caso dei bromati l'azione comincia anche a freddo. È poi molto comodo l'uso di questo reattivo nel miscuglio dei tre corpi, poichè agisce scomponendo prima completamente i clorati poi i bromati e alla fine gli iodati.

Antony Guyard — *Processo di separazione e dosamento di cloro, bromo e iodio*, p. 301.

Berthelot — *Sulla decomposizione degli idracidi per mezzo dei metalli*, p. 302.

Henri Grosheintz — *Sul bromuro di tetraallilammonio, e la triallilamina*, p. 390.

L' A. modificando il metodo antico prepara il bromuro di tetraallilammonio facendo gorgogliare una corrente di AzH_3 in una soluzione alcoolica di bromuro di allile, e riprendendo la massa cristallina così ottenuta con alcool etereo che scioglie soltanto il bromuro di tetraallilammonio. Costituisce piccoli cristalli bianchi solubili in acqua ed alcool. Aggiungendo acqua al liquido madre si separa un olio dell'odore dell'etere allilico, bollente a 85°, che l'autore non ha potuto studiare per la sua esile quantità. L' A. prepara pure la triallilammina distillando il bromuro di tetraallilammonio ben secco con potassa fusa.

P. Miquel — *Sopra un nuovo fermento figurato dell'urea*, p. 391.

Antony Guyard — *Sopra un ossiferrocianuro di rame ammoniacale*, p. 435.

L'A. scaldando all'aria tra 150 e 170° il ferrocianuro di rame ammoniacale, che si precipita da una soluzione ammoniacale di un sale di di rame col ferrocianuro potassio, e che si presenta come una polvere untuosa al tatto quando è asciutto, esso va perdendo del cia-

nogeno e dell' ammoniaca, assorbe dell' ossigeno e acquista una tinta sempre più violetta. Finchè a 170°, si ha una sostanza di un bel violetto simile a certi violetti di anilina. Questo corpo secondo l'autore è un ossi ferrocianuro di rame ammoniacale. Altri due ossiferrocianuri di rame si formano, il 1° scaldando il violetto verso 200°, ed è di un bel colore azzurro, il 2° scaldando quest'ultimo tra 240 e 250°, ed è di un bel colore verde.

Antony. Guyard—*Sopra una legge particolare ai ferrocianuri metallici*, p. 436.

Ph. de Clermont — *Dell'azione dei sali ammoniacali*, p. 483.

L'A. studia l'azione dei sali ammoniacali su diversi solfuri metallici e deduce:

Che i solfuri di bismuto, rame, cadmio, mercurio e platino per l'ebollizione con $ClNH_4$ non sono alterati. I solfuri di stagno si trasformano in cloruri. I solfuri di ferro e manganese vi si sciolgono completamente, quelli di nichel, cobalto e zinco incompletamente.

Poichè l'ossido di cromo e l'allumina che precipita il solfuro ammonico sono insolubili nei sali ammoniacali, l'Autore consiglia un metodo di separare completamente il manganese e il ferro dal cromo e dall'allumina e incompletamente dagli altri metalli, precipitando col solfuro ammonico e aggiungendo al miscuglio una soluzione bollente di cloruro ammonico.

Ph. de Clermont e J. Frommel—*Osservazioni sui bagni solforosi*, p. 485.

Gli A. partendo dal criterio che l'efficacia terapeutica di certe acque minerali dipende da correnti elettriche che si sviluppano in esse, hanno dimostrato che la presenza dei monosolfuri più che quella dei polisolfuri agevola questa formazione di correnti. D'altra parte che la quantità d'idrogeno solforato che sviluppa un'acqua minerale non è proporzionale all'azione terapeutica di essa.

P. F. Cléve — *Sullo scandio*, p. 486.

L' autore trova che la Gadolinite di Ytterby contiene 0,02 % di Scandio e che l'yttrotitanite d'Arendal ne contiene quasi il doppio.

J. Lermantoff — *Corrispondenza Russa*, p. 487.

E. Grimaux — *Sull'acido pseudo-urico*, p. 535.

Scaldando per alcune ore a 180° un miscuglio di uramile $C_4H_5N_3O_3$ ed urea sperava per eliminazione di NH_3 ed H_2O fare la sintesi di un isomero dell'acido urico. Ma in tal caso si elimina solo dell'NH_3 si ottiene l' acido pseudourico di Bayer.

M. Balsohn — *Azione dell'etilene sulla benzina in presenza di cloruro di alluminio*, p. 539.

Gli autori facendo passare per molto tempo dell' etilene sulla benzina, (gr. 400) e cloruro di alluminio, (gr. 50) a una temperatura tra i 70 e 90°, versando tutto il prodotto in acqua, decantando e distillando frazionatamente, ettengono etilbenzina, una dietilbenzina e una trietilbenzina.

G. Dal Sie — *Sui principî attivi della polvere insetticida*, p. 542.

L' autore studiando il Pyrethrum della Dalmazia, il cui fiore secco costituisce una polvere insetticida, vi trova una sostanza ch'è costan-

temente negli estratti etereo, alcoolico ed acquoso. Ottiene dall'estratto etereo un acido cristallizabile e un altro oleoso, e dall'estratto alcoolico una materia resinosa che crede sia un glucoside. (Gazz. ch. t. IX, p. 445)

FRANCESCO CANZONERI.

Comptes rendus de l'Académie des sciences

Anno 1879. T. LXXXIX. Dal N. 1 al N. 12.

P. Sabatier — *Studio termochimico dei solfuri alcalini*, p. 43.

Hiortdahl — *Nuovo metallo scoperto da Tellef Dahll*, p. 47.

E. Duvillier ed A. Buisine — *Sulla trimetilammina commerciale*, p. 48.

Risulta dalle esperienze che gli autori hanno fatto sulla trimetilammina commerciale che essa non entra nel prodotto che si spaccia per trimetilammina che dal 5 al 10 per 100, mentre la dimetilammina vi entra presso al 50 p. %, ed il resto è formato di monometilammina, monopropilammina, e monoisobutilammina.

M. Berthelot — *Sulla combinazione diretta del cianogeno con l'idrogeno ed i metalli*, p. 63.

A. Cahours ed E. Demarçay — *Composti organo metallici dello stagno. Stanno butili e stanno amili*, p. 68.

Gli autori hanno già descritto i composti propilici dello stagno (Gaz. chim. ital. t. X, p. 185), adesso si occupano dei cennati loro omologhi superiori.

1. Fanno reagire insieme joduro di isopropile e foglie stagno, in palloni schiusi, a bagno maria per 12 e poi per 25 giorni; e l'azione non è completa. Più rapida diviene l'azione operando a 120-125° a bagno d'olio, ed ancor più rapida e completa scaldando in apparecchio a ricadere il joduro anzidetto con una lega di stagno e sodio. Ottengono il diioduro di isostannobutile $Sn_2(C_8H_9)_2I_2$. L'ammoniaca e la potassa ne precipitano una sostanza fioccosa, bianca dalle apparenze degli ossidi di distannopropile e di isostannopropile. L'HCl fornisce il $Sn_2(C_8H_9)_2Cl_2$, oleoso, che a 5° o 6° si rapprende in aghi setacei, e bollenti a 260-262°. L'HBr dà anch'esso un prodotto oleoso. Gli acidi acetico, formico, solforico, nitrico e tartrico danno sali nettamente cristallizzati. Se nell'impiego della lega si fa uso di un eccesso di joduro, l'etere estrae l'joduro di triisostannobutile $Sn_2(C_8H_9)_3I$, bollente a 284-286°. Se s'impiega lega in eccesso, oltre del cennato composto, si hanno radicali liberi. Scaldando quest' ultimo, joduro con potassa caustica emette fumi bianchi che alla temperatura ordinaria si condensano in un liquido che non è altro che l' idrato di triisostannobutile, che bolle tra 311° e 314°. L' acido acetico e formico ne danno sali cristallizzati.

2 L'ioduro d'amile attacca molto difficilmente le foglie di stagno. Operando in condizioni simili a quello descritte, nella preparazione degli omologhi inferiori, si sviluppa un corpo che ha i caratteri dell'amilene di Flavitzky. Ottengono un miscuglio, che sembra di dijoduro di distannamile e monojoduro di tristannamile, che per distillazione si scompone in gran quantità. L'ammoniaca ne precipita un corpo bianco floccoso che assume consistenza butirosa. L'etere estrae da quest'ultimo composto un olio spesso e lascia una polvere bianca; e l'uno e l'altro di questi ultimi corpi trattati con acido cloridrico acquoso danno: il primo una materia cristallizzata fusibile verso 80° ed il seconda un olio incoloro. Gli autori si riservano di ritornare su questi studi. Se alle foglie di stagno si sostituisce la lega, come sopra, la reazione è spedita e completa. Se l'ioduro d'amile è in eccesso si ottiene un liquido di odore amilico che ha tutti i caratteri d'un ioduro organometallico. Se la lega è in eccesso si ottiene un miscuglio di joduro e d'un radicale di stagno. Distillando la sostanza oleosa così ottenuta, passa quasi tutta verso 305° scomponendosi, ed è il joduro di tristannamile, liquido incoloro, bollente tra 302 e 305°. Scaldandolo con potassa ottengono l'ossido di stannamile idrato bollente tra 335 e 338° scomponendosi. L'acido acetico ed il formico dànno con esso dei composti cristallizzati.

Isambert — *Sul vapore di bisolfuro ammonico*, p. 96.

H. Hammerl — *Sulla soluzione dell'ossido di carbonio nel protocloruro di rame*, p. 97.

G. Bouchardat — *Sulla trasformazione dell'acido tartrico in acido glicolico e piruvico*, p. 99.

Dumas e Piria osservarono che l'acido tartrico con l'acido solforico dà ossido di carbonio, anidride carbonica ed anidride solforosa. L'autore ricerca se la produzione di questi gas origina da una distruzione totale, o da una specie di sdoppiamento dell'acido tartrico in altri prodotti organici. Egli riscontra tra i prodotti di decomposizione dell'acido tartrico, l'acido glicolico ed il piruvico oltre dell'acido ditartrico.

Si propone lo studio dell'azione dell'acido solforico sugli acidi organici che si comportano in modo simile al tartrico come il mucico, il citrico ed il malico.

J. de Montgolfier — *Sugli isomeri del borneol*, p. 101.

J. de Montgolfier — *Sul dicloridrato di terebentene*, p. 102.

E. Giraud — *Sopra alcuni derivati dell'indigotina*, p. 104.

Schützenberger scaldando in tubi chiusi verso 200°, indaco bianco con idrato di bario ottenne un prodotto complesso che sublimato su polvere di zinco diede un isomero dell'indol: l'indolina. L'autore ha cercato di isolare e di determinare la sostanza che per riduzione fornisce l'indolina. Ha tenuto per 48 ore tra 175 e 180° un miscuglio d'indaco, idrosolfito di soda, e soda; ed ha ottenuto un corpo rosso. Questo in gran parte si è disciolto in alcool lasciando un residuo d'indigotina bleu. L'alcool svaporato dà una sostanza rossa $C_{32}H_{22}Az_4O_4$ che disciolta e scaldata negli alcooli caustici ingiallisce dando luogo alla formazione di un acido che si precipita in fiocchi gialli, da un acido minerale, e che ha la composizione: $C_{32}H_{24}Az_4O_5$ e che deriva per idratazione del corpo rosso.

Questo corpo giallo è il vero generatore dell'indolina perocchè basta scaldarlo solo, o meglio con polvere di zinco, per avere un abbondante subblimato d'indolina. Esso sembra identico alla flavindina di Laurent o molto prossimo. Si ottiene direttamente scaldando a 180° indigotina con idrosolfito di soda e soda.

M. Berthelot — *Diversi dati termochimici*, p. 119.

P. Bert — *Anastesia prodotta dal protossido d' azoto mischiato con ossigeno e sotto pressione*, p. 132.

Alla presione ordinaria occorreva far respirare protossido d' azoto puro onde ottenere l'anastesia completa che perciò non poteva protrarsi che di alcuni secondi.

Ora, coll'impiego della pressione (intorno a m.0,92 in totale) è compatibile l'impiego del protossido con ossigeno e l'anastesia più completa si è protratta sino a 25 e 26 minuti. Il paziente rinviene speditamente, non soffre alcuna conseguenza, e riceve piacevolissime impressioni al principio dell'anastesia.

Noble ed Abel — *Ricerche sulle sostanze esplosive. Combustione della polvere*, p. 155.

In seguito ad altra precedente loro memoria gli autori analizzano i residui dell'esplosione di varie qualità di polvere, costatando sempre la presenza dell'iposolfito sodico, calcolano il calore prodotto, la temperatura d'esplosione, la quantità di gas che si sviluppa, e molti altri risultati importanti per i quali noi rimandiamo, e gli autori stessi rimandano, allo studio della memoria completa.

Sarrau e Vieille — *Ricerche sperimentali sulla decomposizione del coton polvere in vasi chiusi*, p. 165.

Trovano la composizione del coton polvere dell' usina del Moulin-Blanc, che è quello che essi fanno deflagare per mezzo di corrente elettrica in vasi chiusi; e ne misurano la pressione, il calore di decomposizione, il volume de' gas permanenti, e la composizione in volume dei prodotti gassosi.

A. Carnot — *Sull'impiego dell'idrogeno solforato per via secca nelle analisi*, p. 167.

Facendo arrivare in un crogiuolo di porcellana convenientemente scaldato e dove si contiene la sostanza ad analizzare, secca e polverosa, una corrente d'H_2S secco, si trasformano in solfuri, al quale stato molte volte, e con l'uso di adattati solventi, è possibile una netta separazione. L' autore assegna le quantità di varii metalli relativi ai solfuri che in tali casi si formano, talchè questo processo di analisi può servire tanto per la ricerca qualitativa che per la quantitativa.

A. Girard — *Sulla trasformazione dell' idrocelluloso in pirossili polverulenti*, p. 170.

Fr. Landolph — *Dell' azione del fluoruro di boro sull' acetone*, p. 173.

L'acetone assorbe direttamente il fluoruro di boro. Frazionatamente distillando il prodotto l'A. ottiene i seguenti tre composti.

Acetone fluoborato α — $C_3H_6O,3HFl,B_4O_4$. Liquido mobilissimo, bollente a 120-12[illegible]°.

Acetone fluoborato β — $C_3H_6O,3HFl,B_4O_4$. In pagliette bianche bril-

lanti fusibili a 36° e bollenti a 90-92°. Come si vede è di costituzione identica a quella dell'acetone α.

Boracetone — $C_3H_6O,B_2O_2H_2$. Liquido mobile, volatile, bollente a 50°.

Il sodio agisce sui fluoboracetoni dando fluoruro di sodio e prodotti gassosi.

L'ossigeno dà prodotti di ossidazione caratteristici. Dalla distillazione diretta del prodotto primitivo ottiene due idrocarburi e forse etilene fluoborato.

Méhu — *Dosamento dell'urea,* p. 175

H. Moissen — *Sul ferro ridotto dall'idrogeno,* p. 176.

Riduce gli ossidi di ferro coll' idrogeno, ed osserva che la reazione deve essere abbastanza prolungata , per non avere qualcuno o un miscuglio dei varii ossidi di ferro insieme a ferro metallico.

A. Wurtz — *Nota sull'idrato di clorale,* p. 190.

Dice che facendo incontrare vapori d'acqua e di clorale anidro puro in maniera che i vapori non possono condensarsi non avviene alcuna elevazione, nè diminuzione di temperatura come due anni addietro lui ebbe a riscontrare per un vizio corso nell'apparecchio di cui si serviva, fa cinque esperienze a diverse temperature e pressioni e descrive l'apparecchio di cui fa uso. Conchiude che il vapor d'acqua e di clorale non si combinano e che la dissociazione dell'idrato di clorale è completa non solamente a 100° ma anche a 61° sotto pressione ridotta.

M. Berthelot — *Osservazioni alla memoria di Noble ed Abel sulle materie esplosive,* p. 192.

S. Meunier — *Sui ferri nechelati meteorici ed i ferri carburati nativi di Groenlandia,* p. 215.

L. Troost — *Sulla distillazione di un liquido eterogeneo,* p. 229.

G. Lechartier — *Sul dosamento delle materie organiche nelle acque naturali,* p. 231.

P. Sabatier — *Studio termochimico dei solfuri alcalini disciolti*, p. 235.

R. Engel ed A. Moitissier — *Sulla dissociazione del solfidrato d'ammonio,* p. 237.

C. Vincent — *Nota complementare sulla calcinazione delle vinacce di barbabietole,* p. 238.

M. Berthelot — *Osservazioni alla memoria del sig. Wurtz relativa all'idrato di clorale,* d. 271.

Stima che gli errori che può fornire l'apparecchio servito al signor Wurtz sono di gran lunga superiori a quella quantità di calore che sviluppa il vapor d'acqua combinandosi con quello del clorale anidro e che perciò le esperienze del Wurtz non hanno alcun valore.

L. Troost — *Sull'impiego del metodo di diffusione nello studio dei fenomeni di dissociazione.* p. 306.

G. Lechartier — *Azione del pirogallato potassico sul biossido d'azoto,* p. 308.

Fa conoscere che il biossido d'azoto ha, come gli altri composti più ossigenati dell'azoto, anch'esso la p oprietà d'ossidare il pirogallato potassico, però opina che il biossido d'azoto si scompone in protossido che non ha azione sul pirogallato, ed in prodotti più ossigenati che l'hanno.

H. Lescoeur ed A. Bigaut — *Sull'idruro di cianogeno solido*, p. 310.

È noto che l'acido cianidrico in presenza di cianuro ammonico ed acqua si trasforma in azulmina. Gli autori hanno trovato che basta aggiungere a dell'acido cianidrico una piccola quantità di cianuro di potassio perchè si trasformi dopo poco tempo in azulmina.

La grande quantità di azulmina che in tal modo si può ottenere ha permesso di studiarla.

Questa materia solida nera che si è ottenuta dall' acido cianidrico per addizione di un poco di cianuro di potassio è alle volte mescolata con cristalli, che gli autori hanno estratto con benzina o etere, che si alterano facilmente e che corrispondono alla formola : $(CAzH)_2$.

La materia nera amorfa rimasta dai trattamenti con etere accenna, per le sue proprietà negative, al paracianogeno; sarà uno o il miscuglio più polimeri dell'acido cianidrico.

I prodotti azulmici si alterano sotto l'influenza dell'aria e dell' umidità dando luogo a nuovi prodotti. Conchiudono che la trasformazione azulmica è essenzialmente una polimerizzazione.

J. A. Le Bel — *Sul metilpropilcarbinol sintetico*, p. 312.

D. Cochin — *Sulla non esistenza del fermento alcoolico solubile*, p. 315.

T. L. Phipson — *Sulla materia colorante del* Palmella cruenta, p. 316.

A. Cahours ed E. Demarçay — *Sugli acidi che originano distillando gli acidi bruti provenienti dalla saponificazione dei corpi grassi neutri in una corrente di vapore acqueo sopra scaldato*, p. 331.

Saponificando con acido solforico i grassi neutri, e distillando al vapor d'acqua soprascaldato la massa bruta di acidi grassi che ne origina si osserva la formazione di prodotti idrocarburati e di sostanze acide. Gli autori avendo avuto a loro disposizione notevoli quantità dagli uni e delle altre, hanno verificato, in seguito a numerosissime distillazioni frazionate, nei primi una serie di omologhi del gas delle maremme, e nelle seconde dell'acido butirico, valerico, caproico, enantilico e caprilico.

Gli autori conchiudono che questi acidi e questi idrocarburi provengono dalla decomposizione degli acidi grassi a molecola elevata, come l'oleico, per l'azione del calore. Si lusingano di trovare in prodotti simili, ma meglio condensati, anche l'acido acetico ed il propionico od almeno quest'ultimo.

A. Wurtz — *Risposta alle osservazioni fatte da Berthelot alla nota dell'autore relativa all'idrato di clorale*, p. 337.

L'autore dichiara di non capire come, per l'osservazione del sig. Berthelot, il miscuglio dei vapori che affluisce incessantemente nell' apparecchio, tenuto a temperatura costante, e che secondo il Berthelot deve sviluppare calore, comunichi questo sempre alla massa che circonda il serpentino e non al termometro che vi è immerso nel mezzo. Cita del resto delle esperienze nelle quali si prova che il termometro segna le elevazioni di temperatura che si producono per effetto della combinazione dei gas che circolano nel serpentino.

In risposta finalmente all'altra osservazione del Berthelot che la com-

binazione tra il vapor d'acqua e quella del clorale non si fa istantaneamente dice che ciò può valere quando questi corpi sono allo stato liquido e non quando, come qui è il caso, si tratta di gas, e che debbono cedere almeno una porzione del loro colore di combinazione. Finalmente soggiunge l'autore: io non voglio troppo contradire il mio sapiente collega quando Egli dice che questi vapori non si combinano istantaneamente, la mia opinione essendo che essi non si combinano affatto.

L. Troost — *Densità di vapore di alcune sostanze organiche bollenti a temperature elevate*, p. 351.

Ad. Lieben — *Sulla densità del cloro a temperatura elevata*, p. 353.

I signori V. e C. Meyer hanno trovato che alla temperatura di 1240° a 1567° la densità del cloro in rapporto all'aria non è più eguale a 2,45, come si rinviene da 0° a 600°, ma sibbene ad 1,63; e ne conchiudono che la molecola del cloro, a quella temperatura, è di 47,3 e che, o il cloro non è più un elemento, e forse contiene dell'ossigeno, o il suo atomo non è più di 35,5 ma di 11,83.

Ritenendo, dice l'autore, che nessun errorre abbia potuto correre nella determinazione di densità a quella temperatura, i fatti osservati possono ricevere due interpetrazioni diverse da quelle che i signori Meyer hanno dato e la seconda delle quali pertanto non più si accorda colla definizione dell'atomo che è la più piccola quantità di un corpo che entra nelle chimiche combinazioni.

L'autore interpetra i fatti osservati dai signori Meyer ammettendo che il cloro a temperature compreso tra 1200 e 1600° abbia una densità minore di quella che ha a temperature minori di 600 o 700 gradi.

L'altro modo di interpetrare le esperienze anzidette è quello di supporre che alle temperature comprese tra 1200 e 1600° il cloro subisca una parziale decomposizione per cui il volume che si esamina risulta da atomi isolati e da molecole ordinarie ancora non decomposte o che si ricostituiscono.

A. Michael — *Sulla sintesi del fenolglucoside e dell'ortoformilglucoside o elicina*, p. 355.

L. Varenne — *Sopra una combinazione dell'acido cromico col fluoruro di potassio*, p. 358.

L'autore ha preparato il bicromato di fluoruro di potassio, versando sopra una soluzione concentrata e bollente di bicromato potassico contenuta in cassola di platino dell'acido fluoridrico in eccesso, il liquido imbrunisce, e svaporato sino alla completa espulsione dell'eccesso di HFl, col raffreddamento depone dei cristalli cubici od ottaedrici di color rosso brillante, che purifica cristallizzandoli dall'acqua bollente.

Questi cristalli sono efflorescenti ed attaccano il vetro.

La determinazione dell'acido cromico, allo stato di ossido, del potassio allo stato di solfato e del fluore per differenza, indusse l'autore a dare a questo sale la formola $KFl,2CrO_3$ e considerarlo come il sale potassico della monofloridrina cromica, analogamente al sale corrispondente della monocloridrina cromica di Peligot

L. Varenne — *Sulla produzione d'ossidi metallici cristallizzati per mezzo del cianuro di potassio*, p. 360.

Trattando un sale di stagno al minimo con cianuro di potassio si

precipita l'ossido stannoso che bollito con cianuro di potassio (2 o 3 giorni) dà luogo ad un ossido cristallizzato e nello stesso tempo si forma ossido stannico che si discioglie nell' alcali proveniente dalla decomposizione del cianuro.

Questo ossido cristallizzato si lava e fa bollire con acqua per eliminare qualunque residuo di sostanza alcalina ed indi si asciuga con carta.

Così ottenuto si presenta sotto forma di una polvere bianca cristallina di color nero violaceo, che macchia le dita, è solubile negli acidi e negli alcali; scaldata all'aria si trasforma in ossido stannico.

L'analisi ha dato per questo composto la formola SnO.

G. Bouchardat — *Sull'identità dell'idrato diisopropane e di cooutchina con la terpina,* p. 361.

M. Berthelot — *Osservazione alla risposta di Wurtz sull'idrato di clorale,* p. 391.

Osserva che l'esperienza del biossido di azoto ed ossigeno nulla prova essendochè, fondandosi sul numero delle calorie sviluppate in questa combinazione e sul numero di quelle sviluppate nella combinazione del cloral, con l'acqua conchiude che come la prima reazione dà al sig. Wurtz 28 gradi di elevazione, la seconda dovrebbe dargliene $^{28}/_{30}$ di grado ciò che è troppo poco per non potere essere confuso con gli errori inerenti a quelle esperienze.

J. Gay — *Sull'assorbimento del biossido d'azoto dai sali di protossido di ferro,* p. 410.

Operando a diverse temperature ottiene dei composti diversi e ben definiti.

Gli agenti riduttori decompongono il biossido contenuto nei sali ferrosi sviluppando azoto e protossido d'azoto. Ha fatto alcune determinazioni calorimetriche relative alla dissociazione di questo composto.

Le Bel e Greene — *Reazione del cloruro di zinco sull'alcool butilico normale,* p. 413.

Hanno, in ordine alla reazione generale del cloruro di zinco sugli alcoli della serie grassa, fatto reagire il cloruro di zinco sull'alcool butilico normale ed hanno ottenuto butilene d'eritrite CH_3---CH=CH---CH_3 e butilene normale; quest'ultimo in molto minore quantità. Non hanno ottenuto isobutilene. Conchiudono che in questa reazione i corpi della serie normale non si trasformano in quella della serie iso, mentre il contrario avviene facilmente.

H. Boutmy — *Studii termici sulla nitroglicerina,* p. 414.

G. Esbach — *Sul dosamento dell'urea nelle urine,* p. 417.

F. Bourgoin — *Sull'eliminazione del bromo dell'acido bromocitraconico e sopra un nuovo acido organico,* p. 418.

Saturando a metà con potassa una soluzione diluita d'acido bromocitraconico ed evaporando lentamente si ottengono del bromuro di potassio ed un liquido sciropposo. Questo, isolato per mezzo di etere, non cristallizza, è acido di sapore, e disaggradevole, solubile in alcool, acqua ed etere.

Il sale d'argento n'è stato analizzato. É un acido che ha due atomi di idrogeno di meno dell'acido citraconico. L'autore non assegna un nome a questo nuovo acido per ottenere il quale è indispensabile di ope-

rare a freddo senza di che si formerebbe invece l'acido bromocrotonico di Kékulè.

P. Clève — *Sullo scandio,* p. 419.

Come si conosce, questo nuovo metallo è stato scoperto da Nilson nell'itterbina. Ora Clève lo rinviene nella *gadolinite* e nella *ittrotitanite* di Norveggia, e ne studia i principali caratteri e le proprietà, come pure l'ossido, l'idrato ed alcuni sali. Raffronta le proprietà da lui rinvenute di questo elemento, con quelle prevedute dal Mendelejeff per quel metallo di cui lo scandio va a prendere il posto.

Maumenè — *Sugli acidi ossigenati dello zolfo,* p. 422.

Maumenè — *Sulla composizione dell'ardesia,* p. 423.

Ad. Wurtz ed E. Bouchut — *Sul fermento digestivo del* Carica papaya, p. 425.

A. Wurtz — *Replica alle osservazioni di Berthelot,* p. 429.

Dichiara che non solo non ha riscontrato una elevazione di temperatura di $^{23}/_{30}$ di grado ma nemmeno di $^{1}/_{20}$ di grado. Osserva inoltre che questo risultato del Berthelot è stato dedotto da di lui esperienze e calcolazioni e verifica che servendosi di certi dati piuttosto che di certi altri, dal Berthelot stesso forniti, si arriverebbe a risultati che variano dal semplice al doppio.

L. Troost — *Sulla tensione massima e la densità di vapore dell'alizarina,* p. 439.

A. Lionet — *Purificazione dell'idrogeno,* p. 440.

Purifica l'idrogeno facendolo passare sull'ossido di rame e dimostra che questo è capace di ritenere le impurezze principali, che accompagnano l'idrogeno ordinario, cioè: idrogeno arsenicale, solforato, siliciato, fosforato, antimoniato, seleniato, ed acido cloridrico.

Ibrahim Mustapha — *Sul principio attivo dell'* Ammi Visnaga, p. 442.

L'autore è pervenuto ad isolare una materia cristallizzata che con il liquido cupropotassico si è comportata come un glucoside. È amarissima, in aghi setacei, pochissimo solubile a freddo ed un poco più a caldo nell'acqua, l'alcool metilico, l'alcool etilico, l' alcool amilico ed il cloroformio. Solubilissima in etere. È vomitiva e narcotica. Propone il nome di *chellina* per questo glucoside di cui continua lo studio e di cui dà il metodo di preparazione.

M. Berthelot — *Sulla costituzione chimica delle amalgame alcaline,* p. 465

P. I. Clève — *Sopra due nuovi elementi nell'erbina,* p. 478.

Dice di aver riscontrato altri due nuovi elementi; i due metalli ai quali Egli dà il nome di tulio (Thulium) Tm, e di olmio (holmium) Ho. Li ha dedotti dalla presenza di nuovi spettri.

J. Laurence Smith — *Sui nuovi elementi e sull'ossido di mosandro,* p. 480.

Dice che quelli che si occupano dello studio delle terre del gruppo dell'ittrio e del cerio, a malgrado la importanza dei risultati ai quali sono arrivati, conservano pur non dimeno dei dubbi sulla nettezza dei risultati da loro ottenuti, e che i lavori debbono essere diretti, il più che è possibile, alla purificazione delle terre ottenute, purificazione che pre-

senta enormi difficoltà. Sino a qual punto, si domanda l'autore, la presenza di impurezze è capace di modificare le strie di assorbimento dello spettro?

In quanto all'ossido di mosandro, che l'autore studia, lo ha già ottenuto ad un grado notevolissimo di purezza e pure non è ancora soddisfatto dall'opera sua e continua le purificazioni.

E. De Mole — *Sintesi parziale dello zucchero di latte e contribuzione per la sintesi dello zucchero di canna*, p. 481.

Klein — *Reazione dei tungstati in presenza della mannite*, p. 484.

C. Béhu — *Sul dosamento dell'urea ; risposta ad una nota di G. Hesbach*, p. 486.

E. J. Maumené — *Sui composti degli idracidi coll' ammoniaca*, p. 506.

F. Garrigou — *Procedimento generale delle analisi delle acque minerali fatta su grandi masse*, p. 510.

F. Garrigou — *Delle sorgenti minerali francesi contenenti del mercurio*, p. 510.

E. Chevreul — *Sui drappi di lana tinti in nero-bleu con l' intenzione di rimpiazzare i drappi bleu di indaco impiegato negli uniformi dell'armata francese*, p. 513.

N. Lockyer — *Esperienze tendenti a dimostrare la natura composta del fosforo*, p. 514.

1° Il fosforo, scaldato in un tubo con rame dà un gas che mostra lo spettro dell'idrogeno brillantissimamente.

2° Il fosforo solo scaldato in un tubo dove è stato fatto il vuoto non dà cosa alcuna.

3. Il fosforo, al polo negativo, in un tubo simile ai precedenti, dà abbondantemente un gas che mostra lo spettro dell' idrogeno e che non è PhH_3.

L'autore accompagna la presente ad un'altra nota nella quale riferisce i seguenti risultati:

1° Il sodio distillato accuratamente, condensato in un tubo capillare e posto in una storta, dà 20 volumi d'idrogeno.

2° Il fosforo accuratamente disseccato dà 70 vol. di gas, principalmente formato d'idrogeno, che però non è PH_3.

3° Del magnesio accuratamente preparato dal sig. Matthey dà delle colorazioni splendide. Vi si vede l'idrogeno, poi la stria D (ma non quella del sodio, mancandovi quella verde) ed altre strie non poche di altri corpi. È stato raccolto 2 volumi solamente di idrogeno.

4° Col gallio e l'arsenico non ha ottenuto alcun gas.

5° Il solfo ed alcuni suoi composti ànno dato sempre SO_3.

6° Con l'indio l'idrogeno compare prima dello scaldamento.

7° Il litio dà 100 volumi d'idrogeno.

Quasi tutte le esperienze sono finite colla rottura del tubo.

Lecoq de Boisbaudran — *Ricerche sull'erbina*, p. 516.

J. L. Soret — *Sopra lo spettro delle terre che fanno parte del gruppo dell'ittrio*, p. 521.

1° Dichiara che egli un anno addietro ha segnalato una terra X diversa dall'erbina avente le due strie d'assorbimento medesime di quelle

che hanno condotto il sig. Clève (V. Gazz. Ch. t. 10, p. 210) a riconscere la nuova sostanza che ha chiamato col nome di olmio; ed osserva in riassunto che crede che la terra X è ben dimostrata e non vede nella nota del sig. Clève alcun dato che stabilisca essere l' *olmio* un corpo differente.

2° Sul secondo elemento segnalato dal Clève (Gazz, Ch. ibid.), il Tullio, nota che anche lui ed il sig. Marignac avevano osservato la stria rossa $\lambda = 648$ per la quale il Clève caratterizza il tullio, e ciò trovasi consacrato in una memoria del sig. Marignac, ma che nè lui nè il Marignac si credette perciò autorizzato ad ammettere la presenza di una nuova sostanza, ritenendo che in quistioni così delicate e difficili non sia permesso d' affermare la presenza di un nuovo elemento quando non è ancora stato possibile di isolarlo e di determinarne i caratteri chimici.

H. Pellet — *Dosamento dell'azoto organico nelle acque naturali*, p. 523.

P. Casenenve — *Sull'azione ossidante dell' ossido di rame; trasformazione dell'acido acetico in acido glicolico*, p. 525.

H. Willotte — *Saggio teorico sulla legge di Dulong e Petit. Caso dei gas perfetti*, p. 540.

Esbach — *Nuova nota riguardante il dosamento dell'urea*, p. 541.

Osservazioni e ricerche sulle macchie sanguigne;

del Dr. DIOSCORIDE VITALI.

In una pubblicazione recentissima fatta alla Società Medico-Chirurgica di Modena e stampata nel fascicolo I e II del mese di febbraio 1880 del Giornale *Lo Spallanzani*, l'egregio sig. professore Giuseppe Puglia richiama l' attenzione dei medici e chimici legisti sulla reazione scoperta dallo Schönbein, consistente nella colorazione azzurra, che assume un miscuglio di essenza di trementina e di tintura alcoolica di resina di guaiaco, quando ad esso venga aggiunto un pò di sangue, od una soluzione anche diluitissima di emoglobina.

A parer suo questo liquido di prova non venne finora utilizzato che per dimostrare il potere ozonifero del sangue e della sua materia colorante. Scopo della sua memoria è il dimostrare che questa reazione va preferita a qualunque altra, non esclusa quella fondata sulla formazione dei cristalli di emina e sull' osservazione spettroscopica, sia per la prontezza sia per l'estrema sensibilità. Egli poi afferma che, per quanto gli consta da esperienze intraprese da lui a questo fine, niuna delle sostanze coloranti capaci di simulare macchie sanguigne (quali sono il *picrammato d'ammonio*, *gli ossidi e i sali metallici di colore rosso*) manifesta in presena del liquido Schönbein l' aspetto ceruleo opaco, a cui solo il sangue a suo parere dà origine. Soggiunge per altro che acciò queste indagini abbiamo un valore assoluto esse debbono essere moltiplicate ed estese ad altri corpi.

L'argomento, di che è discorso, è di troppa importanza, siccome quello che può interessare anche la Giustizia punitiva, perchè non meriti di essere seriamente discusso. Innanzi tutto dirò che non è nuova la proposta d'applicazione di questo reattivo alla chimica forense. Fu il Van-Deen che lo propose; ma questa proposta nel modo, che venne fatta, anzichè essere accolta favorevolmente, fu combattuta dal prof. Selmi, da me (*veggasi l' Enciclopedia Chimica Italiana*, *volume* 6° p. 1060), dal farmacista Luigi Tommasi

Giornale di farmacia, di Chimica e di Scienze affini di Torino 1872 vol. XXI. p. 122.) e dal Sestini.

Io poi in quest' ultimo periodico e nello stesso anno 1872 ho pubblicato due note, una delle quali ha per titolo:

Sulla presenza dell' acido cianidrico nel fumo del tabacco e l'altra *Sull'azione di alcuni composti metallici sulla resina di guaiaco e specialmente in presenza dei cloruri* e una terza ne stampai negli Annali di Chimica applicata alla Medicina, vol. LI. serie 3ª pag. 28 la quale ha per titolo: *Sul reattivo dell'acido cianidrico proposto da Schönbein.*

In queste note, passando in rivista tutte le cause capaci di produrre sulla resina di guaiaco la colorazioue azzurra, sono venuto adducendo argomenti diretti ed indiretti contro l' uso di questo reattivo.

Dacchè oggi, non solo dall'Egregio sig. prof. Puglia ma anche dal sig. G. Fleury (1) esso viene ancora riproposto al medesimo scopo, così non tornerà del tutto inutile il riprodurre in breve le osservazioni da me in allora pubblicate, non che il risultato di altre ricerche intraprese in questi ultimi giorni.

Tutte le volte che la resina di guaiaco trovasi in presenza di ossigeno attivo o in presenza di corpi facilissimi a cedere o a svolgere ossigeno, essa si tinge più o meno rapidamente in azzurro.

Questo fenomeno cromatico è attribuito alla stessa causa dal sig. Prof. Puglia anche a proposito del liquido Schönbein, poichè egli afferma che « *nel detto caso l'emoglobina opera come un veicolo dell'ozono, in quantochè trasporta questo principio dall' essenza di trementina (corpo ozonizzato) sulla guaiacina che reagisce in presenza dell'ozono colorandosi in turchino* (2).

(1) Guglielmo da Saliceto giornale di Medicina Veterinaria, Farmacia e Scienze affini.

(2) Il così detto potere ozonizzante dell'essenza di trementina è dovuto al terebentene $C_{10}H_{16}$, carburo di idrogeno contenuto nel prodotto greggio e commerciale della distillazione della trementina. È ad esso che è dovuto il potere che ha l'essenza di assorbire rapidamente l'ossigeno, sia puro, sia allo stato di miscuglio nell'aria atmosferica, resinificandosi. La quantità in peso di ossigeno che esso assorbe varia dal 3,4 al 4,9 per cento a secondo della sua provenienza. Conseguenza di questo assorbimento è la formazione di alcuni composti stabili (acido acetico, carbonico, cimene.) Non tutto l'ossigeno assorbito dal terebentene si fissa sopra di esso in modo stabile; una parte del gas assorbito è disponibile in seno al carburo stesso, il che fa sì che esso diventi uno degli agenti di ossidazione i più energici. Dalle esperienze del Berthelot, di M. Chas.

Il medesimo Schönbein ha proposto come reattivo dell' acido cianidrico una cartolina intrisa in una soluzione di resina di guaiaco e in un'altra all' estremo della diluzione di solfato di rame. Queste cartoline esposte ai vapori cianidrici tingonsi immediatamente in bleu per piccola che sia la quantità di quest' acido. Egli poi spiegò questo fatto colla seguente equazione chimica stabilita con formole a simboli esprimenti, pesi equivalenti:

$$3CuO + 2HCy = Cu_2Cy + CuCy + 2HO + O.$$

che tradotta in equazione atomistica è:

$$3CuO + 4HCy = Cu_2Cy_2 + CuCy_2 + O + 2H_2O$$

Questa equazione ne dice che l'acido cianidrico e l'ossido rameico reciprocamente decomponendosi danno origine a cianuro rameoso e rameico ad acqua e rendesi libero dell'ossigeno, che allo stato nascente e di attività ossida la resina di guaiaco colorandola in azzurro. Da ciò si vede che anch'Egli attribuisce questo fenomeno ad un fatto di ossidazione indiretta.

Ora le sostanze facili a cedere ossigeno a corpi facilmente ossidabili, qual'è la resina di guaiaco, sono numerosissime, come pure numerose sono le circostanze, nelle quali svolgesi ossigeno attivo.

Epperò parmi che il dedurre dal solo fatto della colorazione azzurra del liquido di prova dello Schönbein con sicurezza la presenza del sangue o della emoglobina nelle macchie sospette sia per lo meno cosa alquanto arrischiata. Gioverà a dimostrare con quanta prudenza debba un perito condursi quando è chiamato a pronunciarsi sulla esistenza del sangue nelle macchie sottoposte al suo giudizio, gioverà, ripeto al riguardo di questo reattivo l'accennare alcuna delle sostanze che al pari dell'emoglobina sono atte a produrre nel medesimo l'indicata colorazione.

Ho già detto come bastino infinitesime proporzioni di solfato

Kingzett risulterebbe che l' ossigeno nel carburo non esisterebbe allo stato di ossigeno libero o d' ozono, poichè esso non si sviluppa nè per l'ebollizione nè per mezzo dello spostamento mediante un altro gaz, ma vi si troverebbe allo stato di combinazione poco stabile, che cederebbe facilmente il suo ossigeno e sarebbe a modo d'esempio paragonabile al perossido d' azoto (considerato come formato dall' unione del biosidos d' azoto e dell'ossigeno) il quale è atto ad ossidare un gran numero di corpi che l'ossigeno libero non può.

di rame perchè in concorrenza coll'acido prussico la tintura di guaiaco rimanga prontamente ed intensamente colorata in azzurro..

Tutti i sali di rame al massimo cedono con certa facilità ossigeno ai corpi riduttori. Tuttavia non tutti da soli spiegano un'azione ossidante pronta ed energica sulla resina di guaiaco ; quindi è che le soluzioni dilutissime di solfato di rame non la colorano in azzurro che lentissimamente. Le soluzioni concentrate però spiegano un'azione più pronta e marcata. Uno dei sali di rame che in minima quantità colora prontamente ed intensamente il liquido di prova dello Schönbein si è il bicloruro $CuCl_2$. Esso agisce come ossidante indiretto: poichè in presenza della resima di guaiaco cede cloro, che decomponendo l'acqua si trasforma in acido cloridrico, mentre l'ossigeno di quella allo stato nascente ossida la guaiacina:

$$2CuCh_2 + H_2O = Cu_2Ch_2 + 2HCh + O.$$

A conferma di ciò sta il fatto, che il protocloruro di rame, corpo non saturo di cloro e perciò tutt'altro che facile a cederne non svolge la detta colorazione.

Qualora ad una soluzione dilutissima di solfato di rame o di qualunque altro sale di questo metallo, che non sia il cloruro, si aggiunga una piccola quantità di un cloruro alcalino o alcalino-terroso e poscia un po' del liquido reattivo, questo si colora tosto e con intensità in azzurro, mentre questa colorazione non avverrebbe nè intensa nè pronta colla sola soluzione di detto sale all'estremo della diluzione. Questo fatto deve attribuirsi alla parziale trasformazione del solfato rameico in cloruro, trasformazione che avviene in conformità della legge del reciproco scambio fra i composti salini. Ciò mi permise di spiegare perchè un miscuglio incoloro del liquido di prova, con traccie infinitesime di solfato di rame in contatto della saliva, dell'urina di altri liquidi animali, non contenenti emoglobina e di lingerie nette di bucato si tinga con certa prontezza in bleu. Infatti è noto come in quei liquidi e nei pannolini di recente bucato i cloruri solubili non fanno difetto. Anche i cloruri alcalini e terralcalini da soli, sebbene con molta lentezza, tingono in azzurro il miscuglio reattivo dello Schönbein. Veramente ciò non si potrebbe spiegare ricorrendo all' azione ossidante di questi composti che a freddo e da soli non cedono cloro: io piuttosto inclinerei a credere che la colorazione debba ripetersi dalla presenza di traccie minime di rame o di ferro esistenti nel miscuglio reattivo nei cloruri di cui fa uso, traccie non sensibili agli ordinarii reattivi, ma sensibilissime a quello

del Schönbein. E tanto più inclino a credere questo, in quantochè risulta da esperienze da me appositamente istituite che l'ossido ferrico, e ancor più i suoi sali, come il tartrato, l'acetato ecc., e più prontamente ed intensamente di tutto il cloruro, colorano in azzurro la resina di guaiaco. I cloruri alcalini e terro-alcalini adunque agirebbero su quelle traccie di rame, di ossido ferrico o di sali ferrici, che per se non potrebbero colorare prontamente ed intensamente il reattivo, trasformandole nei rispettivi cloruri.

Del resto a tutti è noto come il ferro ed il rame sieno abbondantissimamente sparsi in natura; basterà citare su quanto riguarda quest'ultimo metallo i lavori del Meisner, Sarzeau, Commaille, Viche Durocher, Field, Piesse, Odling, Duprè, Cloez, Church e i recentissimi del Luigi Tommasi e del dottor Michele Giunti. Da essi risulta che questo metallo è universalmente sparso in natura e specialmente nell'animale economia e tanto che alcuni non esitarono ad annoverarlo fra i metalli *normali* dell' organismo. Il Tommasi poi arriva al punto di attribuire unicamente alla presenza del rame nel sangue la colorazione che questo liquido dell'animale economia induce nel reattivo dello Schönbein. È certo però che, dato che vi esiste, esso potrebbe concorrere alla produzione di quel fenomeno cromatico. Siccome è assai probabile che questo metallo nel sangue si trovi allo stato di albuminato metallico tenuto in dissoluzione dai cloruri e dagli altri sali alcalini del siero, così io ho voluto provare se l'albuminato rameico in presenza di cloruri tinga in azzurro il reattivo; il che venne pienamente confermato dall'esperienza.

Altri cloruri, oltre quelli di rame e di ferro già indicati producono per la stessa ragione il medesimo fenomeno cromatico sulla resina di guaiaco; tali sono il percloruro d'oro e di platino, il cloruro manganico e cobaltico. I sali di questi metalli in presenza dei cloruri alcalini e terralcalini si comportano precisamente come quelli di rame e di ferro. Se questi cloruri agiscono per il cloro che rendono libero in presenza del liquido reattivo è cosa naturale che questo metalloide, non che gli analoghi iodo e bromo debbano produrre lo stesso effetto; infatti i farmacisti non ignorano che per scoprire la sofisticazione della resina di Scammonea con quella di guaiaco, dagli autori viene suggerito, oltre l' acqua clorata, anche il bromo ed il iodio, i quali come quella, svelano la resina di guaiaco col mezzo della colorazione azzurra.

L'effetto primo di questi metalloidi è di colorare in bleu la resina di guaiaco, alla qual tinta poi succede la verdastra ed infine la gialla causata dal processo di ossidazione troppo spinto al quale è dovuto

il loro potere decolorante. Ma se la proporzione di questi corpi è piccola, allora la colorazione si presenta e si mantiene decisamente azzurra.

Così se a 100, o 150 cc. di acqua si aggiunga una goccia di bromo o alcune gocce di tintura alcoolica di iodio, allora si hanno soluzioni di questi corpi atte a produrre l'indicato effetto in modo permanente.

I bromuri e ioduri solubili, in presenza dei sali di rame agiscono sulla tintura di guaiaco come i cloruri. I ioduri però producono quest'effetto non già per la formazione di ioduro rameico, ma bensì perchè contemporaneamente al formarsi del ioduro rameoso, rendesi libero del iodio, indipendentemente del modo di agire della resina di guaiaco.

Il liquido Schönbein è colorato in azzurro anche dagli ipocloriti e dal gaz che si svolge dai miscugli di biossido di manganese e di piombo, coi cloruri e coll' acido solforico, non che, dai vapori che si rendono liberi dagli stessi miscugli, che, a vece dei cloruri contengono bromuri e ioduri, o dal gaz che si svolge da un miscuglio di permanganato o clorato potassico coll' acido cloridrico.

Si comprende poi facilmente come la causa della colorazione della resina di guaiaco, dipendendo da un fatto di ossidazione diretta o indiretta, certi miscugli, dai quali svolgesi ossigeno allo stato nascente e certi composti ossigenati facili a cedere questo gaz debbano agire sulla resina di guaiaco in modo identico, e diffatti una cartolina intrisa nella soluzione di resina di guaiaco o nel liquido reattivo in discorso, presentata all' orifizio di un tubo d' assaggio scaldato e contenente permanganato di potassio e biossido di manganese o di piombo, tosto si colora in azzurro. Eguale colorazione ottiensi quando al medesimo liquido si aggiungano traccie di acido iodico e cromico e di bicromato di potassio, oppure una miscela di iodato, bromato, e cromato di potassio con acido solforico. Fanno altrettanto i prodotti nitrosi, epperò anche un miscuglio di piccola quantità d'un nitrito con un acido.

Su quest'ultimo fatto è fondato un metodo di ricerca dell'acido nitrico nell'acido solforico, che consiste nel far passare il gaz idrogeno, che per mezzo dello zinco si fa svolgere dall' acido solforico, nella soluzione di resina di guaiaco, la quale si tinge in azzurro per minima che sia la quantità di acido nitrico contenuto nel medesimo.

Il biossido di piombo e quello di manganese e la soluzione alquanto diluita di permanganato di potassio aggiunti al reattivo lo colorano all'istante e intensamente in azzurro.

L'essenza di trementina quando sia molto invecchiata e venga agitata con acqua in presenza di tintura di guaiaco produce su questa la colorazione azzurra. (Schönbein. Dictionaire de chimie vol. II, parte I, p. 721). La causa probabile di questa colorazione si è la formazione di piccole quantità di ozono ; e siccome altre essenze e specialmente quella di ginepro condividono con quella di trementina questa facoltà, così è molto probabile che anch'esse nelle stesse condizioni si comportino in modo somigliante. Anche l'acqua ossigenata, senza l'intervento delle essenze, ma solo in presenza, o dell'estratto di malto o dell'emoglobina inazzurrano la tintura di guaiaco (Schönbein).

Da ciò si vede anche come la proprietà di trasportare l'ossigeno attivo non è solo esclusiva dell'emoglobina. L'ozono anch'esso colora la resina di guaiaco. Ora esso si produce nelle circostanze le più svariate e specialmente durante i processi lenti o rapidi di combustione come nella lenta ossidazione del ferro e di un gran numero di essenze, come risulta dagli studii del Mantegazza e del Palmieri.

Da tutto quanto sono venuto rapidamente esponendo parmi abbastanza provato che il liquido di prova del Schönbein proposto Van-Deen, dal Fleury e ultimamente dal sig. prof. Puglia, piuttosto che il reattivo speciale d'una sola specie chimica, sia un reattivo generale di tutti quei corpi che sono ossidanti diretti o indiretti ; epperò se il medesimo risponde ad alcuna delle qualità di cui debbono essere forniti i reattivi speciali , quali ad esempio quella del produrre un fenomeno fisico-chimico evidente e pronto e l'altra del produrlo, in presenza di minime traccie della sostanza alla cui scoperta viene adoperato, esso poi trovasi in difetto di una terza proprietà che è quella dell' esclusività , la quale è assolutamente indispensabile allorchè trattasi di ricerche Chimico-Legali da cui può dipendere o la condanna di un innocente, o la liberazione d'un assassino (1).

Le macchie sanguigne quali possono presentarsi come oggetto di ricerca di chimica legale possono offrire tinte diverse che possono variare dal giallo rossastro chiaro al giallo scuro, dal rosso pallido al rosso vermiglio , dal rosso bruno al nero a seconda della quantità della materia sanguigna, a seconda dell'antichità delle macchie, a seconda delle condizioni atmosferiche a cui rimasero espo-

(1) Alle sostanze già enumerate in questa nota atte a produrre la colorazione azzurra nel liquido Schönbein fa d'uopo aggiungere il nitroprussiato di sodio, il ferrocianuro ed il ferricianuro di potassio.

ste, a secondo che trattasi di sangue venoso od arterioso, a secondo delle sostanze alle quali accidentalmente possono trovarsi commiste, a secondo infine di trattamenti, a cui vennero sottoposte allo scopo di fuorviare la giustizia.

Ora fra le sostanze da me indicate come atte a colorare in azzurro più o meno prontamente il liquido di prova del Schönbein ve ne hanno di quelle che posseggono qualcuna delle accennate tinte e che potrebbero simulare le apparenze di macchie sanguigne. Parmi quindi cosa prudente il non dare a questo reattivo che un valore affatto secondario e solo quando abbia dato risultato positivo o la prova microscopica dei globuli rossi o quella micro-chimica dei cristalli d'Emina, o la spettroscopica.

Trattandosi di ricerca del sangue a scopo clinico nei liquidi animali e specialmente nell' urina , questo reattivo può tornare di molta utitità, poichè in questa circostanza non si presentano d'ordinario le cause d' errore che ho accennato. Anzi nella ricerca del sangue nell'urina io do al medesimo la preferenza per la sensibilità, prontezza e semplicità su quelli proposti dall'Ibeller e dal Primavera, come ebbi già a dichiarare in una rivista critica da me stampata nel fascicolo di gennaro 1880 del Guglielmo da Saliceto e riguardante la proposta di questo reattivo fatta dal Fleury.

Sempre mantenendo ferme le cose dette il liquido di prova dello Schönbein può acquistare un valore molto maggiore, quando, dietro le considerazioni seguenti si metta in pratica una precauzione.

L'emeglobina intanto agisce sulla resina di guaiaco, in quanto che serve di trasporto dell'ossigeno attivo od ozono dall'essenza di trementina alla resina stessa ; del resto da sola non ha azione alcuna su questa ; infatti alcune goccie di soluzione allungatissima d'una macchia antica o recente di sangue aggiunte ad un po' di tintura alcoolica di resina di guaiaco la lasciarono per lungo tempo incolora; mentre il miscuglio si fece prontamente ed intensamente azzurro coll'aggiunta di un po' di essenza di trementina, colla quale venne dibattuto.

A quanto pare l'emeglobina forma coll' ossigeno una combinazione ancor meno stabile che col terebentene; ed è appunto a questa maggiore instabilità che è poi dovuta l'ossidazione della resina di guaiaco, la quale si compie di preferenza coll' intermezzo dell'emoglobina, che non direttamente coll'essenza di trementina.

Di qui ne consegue un'utilità pratica nell'uso di questo reattivo per evitare la massima parte delle cause di errore enumerate in questa nota.

Il perito o l' esperimentatore deve innanzi tutto mescolare la soluzione acquosa della macchia sospetta di sangue, o la sostanza da cui è formata la macchia stessa con un po' di resina di guaiaco ed agitare; se il miscuglio mantiensi incoloro anche passate alcune ore, allora si è certo che niuna delle sostanze capaci da sole di colorare la resina di guaiaco è presente; in caso contrario la presenza di qualcuna di esse deve ritenersi per cosa certa. Se poi, dopo questo saggio preliminare, versando nel miscuglio rimaso incoloro un po' di essenza di trementina ed agitando esso si tinge in azzurro, allora si ha molta probabilità che la macchia sia sanguigna.

Qualora però l' aggiunta della soluzione acquosa della macchia alla tintura di guaiaco producesse la colorazione, ciò, nel mentre dovrà mettere sull' avviso il perito che nella sostanza formante la macchia si trova presente qualcuna di quelle sostanze capaci di agire sulla resina di guaiaco, non escluderà però anche la possibile concomitanza dell'emoglobina, la cui presenza d'altronde non potrà essere accertata che sopra un altro saggio e mediante gli altri metodi già in uso.

Un altro fatto da me osservato durante queste esperienze e che può avere qualche importanza specialmente ad aumentare il pregio e la sensibilità del reattivo, si è che la resina di guaiaco quando precipita della sua soluzione alcoolica in presenza di soluzione acquosa di sangue, trascina con se *in totalità* l'emoglobina. Infatti il liquido sanguigno, nel quale avvenne tale precipitazione filtrato che sia non tingesi più in azzurro malgrado che oltre all'essenza di trementina gli venga aggiunta nuova tintura di guaiaco, mentre la resina insolubile rimasta sul filtro tingesi immediatamente e intensamente in azzurro coll'essenza di trementina, e con maggior sollecitudine qualora prima si umetti con piccolissima quantità di alcool. Questa proprietà può tornare di grandissimo vantaggio in tutti quei casi in cui l'emoglobina in piccola quantità trovasi disciolta in molt'acqua insieme a sostanze estranee. Basterà in tal contingenza aggiungere la tintura di guaiaco e se occorre, nuova acqua per precipitare totalmente la resina, la cui soluzione deve essere aggiunta in quantità sufficiente perchè avvenga tale precipitazione, quindi filtrare, lavare e alla materia rimasta sul filtro aggiungere tracce di alcool e poi l'essenza.

Si potrà evitare la filtrazione ricorrendo alla lavatura e decantazione operate entro tubo d'assaggio.

Per rendere poi sensibile la reazione converrà sciogliere in poche gocce di alcool la resina lavata, aggiungere qualche goccia d'a-

cqua alla soluzione alcoolica, e quindi l'essenza di trementina, con che si otterrà prontissima e brillantissima la colorazione. Basta agitare una particella anche la più piccola del filtro su cui si è formata la resina con un po' di essenza di trementina perchè tosto si sviluppi questa tinta.

Può avvenire che il sangue da cui è formata una macchia non si trovi più allo stato di solubilità perchè sopra di essa venne tentata la lavatura con acqua bollente; in tal caso converrà far digerire la macchia o il tessuto macchiato in uno sciolto diluito di potassa caustica, filtrare e neutralizzare poscia con acido acetico. La soluzione acetica si colorerà prontamente in azzurro coll' aggiunta di soluzione alcoolica di resina di guaiaco e di essenza di trementina.

Con questa precauzione si avrà anche il vantaggio di separare il sesquiossido di ferro che per caso si trovasse commisto al sangue: anzi così operando si avrà un mezzo certo per decidere se una macchia è data da ruggine o da un sale ferrico o da sangue, poichè il sesquiossido di ferro non essendo solubile nelle soluzioni diluite di potassa ne avverrà che se il liquido filtrato e acidulato con acido acetico presenterà coll'essenza di trementina e colla soluzione di resina di guaiaco la nota colorazione, ciò non potrà dipendere che dalla presenza di sangue.

Usando delle descritte cautele il reattivo di Schönbein acquista un' incontestabile importanza nelle ricerche chimico-legali sulle macchie sanguigne.

La prontezza d' azione e la sensibilità di questo reattivo raggiungono l' estremo limite allorchè si faccia intervenire il calore. Qualora il miscuglio di tintura di guaiaco, di soluzione sanguigna e di essenza di trementina si scaldino a moderato calore, per minima che sia la quantità di emoglobina esso si colora all' istante e con intensità in azzurro; ed il liquido dividesi in due strati, uno sottostante di colore bleu che contiene la resina e l'altro superiore, incoloro ed è costituito dall'essenza di trementina.

Un pezzettino di carta che ha servito di filtro al liquido torbido contenente la tintura di guaiaco e la soluzione, all'estremo della diluizione di emoglobina agitato con un po' d'acqua e di essenza, e riscaldato prende all'istante detta colorazione intensissima. Il calore fa sviluppare la tinta all'istante da miscugli di resina, essenza e di emoglobina, che per la estremamente piccola quantità di quest' ultima a freddo sarebbero rimasti pressochè incolori o non si sarebbero colorati che dopo molto tempo. Il calore agisce in questo caso facilitando e sollecitando il passaggio dell'ozono dall'essenza all'emo-

globina e da questa alla resina e accelerando l'ossidazione di quest'ultima.

Io oso affermare che pochi dei reattivi conosciuti possono raggiungere il grado di sensibilità di questo quando si usino le accennate cautele. Questa sensibilità arriva al punto che si può svelare in un liquido la $\frac{1}{100,000\,000\,000}$ (la centomila milionesima parte). di sangue disseccato. Non è una esagerazione ciò che affermo; è il risultato di esperienze eseguite sopra soluzioni titolate di sangue previamente disseccato.

Quando si rifletta poi che non solo da un grammo di soluzione che contiene di sangue $\frac{1}{100\,000\,000\,000}$ di grammo, ma anche solo da due o tre goccie di questa medesima soluzione si può attenere nettamente la reazione e che il sangue contiene circa $1/8$ di emoglobina, la quale dei principii costituenti dal sangue è la sola a cui si attribuisce il potere di trasportare l'ozono, non si può a meno di non rimanere grandemente meravigliati della somma sensibilità del reattivo e dell'estrema divisibilità della materia, di cui in una esperienza di corso si può con questo mezzo dare all'istante una prova luminosa. È il calore che rende questo reattivo tanto sensibile e pronto; infatti le soluzioni così diluite di sangue non si colorano a freddo: e quando abbiano mediante il calore manifestato la colorazione, la perdono poi col raffreddamento, riacquistandola però col riscaldarle di nuovo. Le soluzioni sanguigne molto diluite, ma non all'estremo indicato, per assumere a freddo la colorazione azzurra debbono rimanere all'aria un tempo più o meno lungo a secondo del grado di diluizione; il che può far nascere il dubbio, che la causa ne possa essere l'ozono atmosferico o traccie di qualche gaz ossidante sparso accidentalmente nell'aria: questo inconveniente viene tolto ricorrendo al calore, il quale così contribuisce ad un tempo a rendere più sensibile e più sicuro il reattivo.

Se all'infuori dell'emoglobina non esistessero altre sostanze capaci anch'esse di servire di veicolo all'ozono, il reattivo Schönbein potrebbe avere un valore pressocchè assoluto. Ma è ciò che rimane a provarsi con numerosissime esperienze; ed è per questo che ho detto or ora che anche dopo il saggio preliminare da me consigliato qualora si ottenga la colorazione azzurra, si avrà molta probabilità ma non ancora la certezza che le macchie sospette sieno di sangue.

Ad appoggiare questa giusta riserva sta il fatto osservato dallo stesso Schönbein e già da me citato, che cioè la tintura di guaiaco

mescolata con estratto di malto e con acqua ossigenata prende il colore azzurro. (Schönbein, Zeitschrift für chem. nouv. ser. t. IV, pagina 503).

L'acqua ossigenata contiene ossigeno in combinazione instabile, come l' essenza di trementina ed è da essa che l'estratto di malto lo toglie per cederlo alla resina di guaiaco come fa l' emoglobina per rispetto all'essenza di trementina.

Non avendo a mia disposizione di questo estratto, non ho potuto verificare coll'esperienza se esso si comporta in modo identico anche coll'essenza di trementina, ciò che per altro si presenta molto probabile. È noto dagli studii di Pasteur e Schutzenberger che il lievito di birra assorbe molto ossigeno e lo toglie all' acqua che lo tiene in soluzione e perfino all'emoglobina.

Un grammo di lievito di birra contenente 30 % di materia solida a 24° C, e in un' ora assorbe più di 2 cc. di gaz ossigeno: a 36° C. ne assorbe quasi 11. Sappiamo anche che il *micoderma aceti* promotore della fermentazione acetica e altri microfiti che concorrono nel decomporre le materie organiche azotate nel processo putrefattivo agiscono assorbendo alla superficie dei liquidi fermentescibili l' ossigeno, condensandolo e trasmettendolo agli strati sottoposti ove serve alla trasformazione delle sostanze stesse soggette alla fermentazione. Questi microfiti, che si dispongono a strati membranacei, agiscono in modo analogo ai globuli sanguigni, i quali condensano ossigeno e lo cedono ai liquidi e ai tessuti animali, acciò si compia il processo di ossidazione, dal quale dipendono le metamorfosi regressive dell'organismo e la termogenesi animale. Questa analogia nel modo d'agire di questi microfiti coi globuli sanguigni non potrebbe sussistere anche per rispetto alla loro azione sul miscuglio di essenza di trementina e di tintura di guaiaco?

La risposta a questo e a molti altri quesiti del genere non può darsi che dopo ripetute ed esatte esperienze. Quando dovesse riuscire negativa egli è certo che il reattivo del Schönbein acquisterebbe un valore incontestabile.

Se il tempo non mi farà difetto, non trascurerò d' intraprendere ricerche in proposito; siccome però tanto l'estratto di malto che il lievito di birra e gli altri fermenti non presentano colore che possa confondersi con quello del sangue, nè possono trovarsi nelle ordinarie circostanze nelle quali si fanno le ricerche di cui è stato argomento nella presente nota, così, ancorchè mediante, l'esperienza si venisse a riconoscere in queste sostanze il potere di trasportare l'ozono dall' essenza di trementina alla resina di guaiaco, ciò non

potrebbe gran fatto nuocere all'importanza di questo reattivo, come avverrebbe allorchè questa proprietà si venisse a riconoscere in qualche materia colorante facile ad incontrarsi nelle circostanze, nelle quali si istituiscono le ricerche sulle macchie sanguigne e facilmente confondibile per la tinta coll'emoglobina (1); epperò finchè non venga dimostrato, che altre sostanze si comportano precisamente, come l'emoglobina nelle indicate condizioni a questo reattivo si potrà sempre attribuire il valore da me al medesimo assegnato, poichè quando sul solo dubbio che possono esistere altre sostanze capaci di comportarsi nello stesso modo si dovesse respingere un reattivo, allora saremmo costretti a non accettare come sicure molte delle reazioni nelle quali si ha oggi intera fiducia.

Per la stessa ragione, ad esempio, dovremmo dubitare anche della reazione fondata sui cristalli di emina; ma finchè non siasi dimostrato che altre materie coloranti capaci di simulare la sanguigna possono nelle identiche condizioni somministrare detti cristallini, il perito dovrà ad essi assegnare un valore assoluto.

Chiuderò questa nota consigliando chi si volesse valere di questo reattivo a preparare, prima di eseguire la ricerca sulla macchia sospetta, un miscuglio di essenza di trementina, di tintura di guaiaco e di acqua che a freddo ed a caldo mantenendosi o no incoloro potrà servire di controllo e come mezzo di confronto.

Sul tunstato neutro di cerio:

Nota del prof. ALFONSO COSSA e dell'ing. MARIO ZECCHINI.

In un lavoro pubblicato da uno di noi negli atti della R. Accademia dei Lincei, è dimostrato che si può ottenere un tunstato di didimio neutro cristallizzato, la di cui composizione centesimale si accorda colle formole: $\overset{II}{Di}WO_4$ e $\overset{IV}{Di_2}(WO_4)_3$.

La composizione trovata del tunstato didimico corrisponde alla prima di queste formole quando si ritiene $\overset{II}{Di} = 96$, ed all' altra

(1) Del resto col mezzo dell'osservazione microscopica si potrà sempre assicurarsi della presenza o meno dell'estratto di malto o di alcuno degli indicati fermenti.

nella supposizione ora più generalmente accettata di $\overset{IV}{Di} = 144$.

La presenza di quantità variabili di ossido di didimio nella scheelite, e più ancora l' aver potuto ottenere artificialmente dei cristalli di tungstato calcico contenenti quantità relativamente grandi di didimio e simili ai cristalli di tungstato calcico puro, indusse a sospettare che nella molecola del tungstato di didimio entrasse un solo atomo di metallo, e che perciò delle due formole indicate, la prima sia quella che esprime più esattamente la costituzione molecolare del sale didimico.

Le misure fatte dall'illustre cristallografo Q. Sella su cristalli di tungstato di didimio puro ne misero fuor d'ogni dubbio l'isomorfismo colla scheelite (1).

In relazione alle ricerche già fatte sul tungstato di didimio, ci parve interessante di tentare la produzione del tungstato neutro di cerio, combinazione che finora non fu descritta. Per rendere il nostro studio più completo, cioè per potere in base alla nota legge di Neumann stabilire quale sia la più probabile costituzione molecolare del tungstato ceroso da noi ottenuto, domandammo la determinazione del calorico specifico di questo composto e della scheelite all'egregio professore Naccari il quale soddisfece al nostro desiderio volenterosamente, con quella esattezza che gli hanno già procacciato la fama di abilissimo e conscienzioso esperimentatore.

Per preparare il tungstato di cerio si procedette nel modo seguente.

Ad una soluzione acquosa e fredda di tungstato neutro di sodio si aggiunse *a poco a poco* una soluzione di solfato ceroso, agitando continuamente. È necessario di seguire il metodo ora indicato per impedire la formazione del solfato ceroso-sodico quasi insolubile, che avverrebbe quando si versasse la soluzione di tungstato sodico in quella di solfato ceroso. Infatti il solfato sodico che si genera per doppia decomposizione potrebbe combinarsi col solfato ceroso che rimane in eccesso. Per lo stesso motivo si impiegò il tungstato di sodio in quantità un poco maggiore di quella strettamente necessaria per convertire in tungstato neutro il cerio contenuto nella soluzione di solfato ceroso adoperata.

Si ebbe pure l'avvertenza di provare con analisi quantitative la purezza delle materie prime impiegate per ottenere il tungstato ceroso.

(1) Atti della R. Acc. dei Lincei Transunti V. III, p. 26.

Tungstato neutro di sodio cristallizzato

	I	II	$Na_2WO_4 2aq$
Acqua	11,25	—	10,91
Anidride tungstica	70,03	69,64	70,03
Ossido di sodio	—	—	19,06
			100,00

Solfato ceroso neutro anidro

	I	II	III	IV	V	Calcolato per $CeSO_4$ (Ce=92)
Ossido di cerio	57,72	57,57	—	—	57,62	57,45
Anidride solforica	—	—	42,38	42,76	—	42,55
						100,00

Il solfato ceroso fu preparato con tutte le cautele indicate da Marignac (1). Osservato collo spettroscopio presentava ancora un leggerissimo indizio della linea nera caratteristica del didimio la quale aveva un'intensità minore di quella presentata dalla scheelite di Traversella, che giusto le nostre ricerche contiene in media, 0,22 per cento di ossidi di cerio, lantanio e didimio. Per tanto si possono ritenere come affatto trascurabili le tracce di solfato didimico contenute nel solfato ceroso da noi adoperato.

Quando si mescolano, colle avvertenze sopranotate, le soluzioni di tungstato di sodio e di solfato ceroso, si forma un precipitato fioccoso di color giallognolo, che non diviene cristallino dopo esser stato per più giorni in contatto col liquido dal quale si è deposto.

Il precipitato lavato completamente ed essiccato a 100°, perde per la calcinazione una quantità di acqua, che corrispose in due esperienze a 4,96 e 5,01 per cento. La teoria darebbe per una molecola d'acqua di idratazione ($CeWO_4$+aq) il 5,03 per cento.

Nel tungstato di cerio calcinato ed ottenuto in diverse preparazioni, si determinarono le quantità di ossido di cerio, e di anidride tungstica, decomponendo la sostanza mediante fusione con carbonato sodico. Esaurendo con acqua il prodotto della fusione si ha una soluzione di tungstato sodico, affatto priva di cerio, nella quale si determinò l'anidride tungstica col nitrato mercurioso. Il residuo insolubile nell'acqua fu convertito con una calcinazione mo-

(1) Sur les poids atomiques du cèrium, du lanthane e du didyme. Bibliothéque Univ. de Geneve, Août 1848.

derata in ossido ceroso-cerico (Ce_2O_4, Ce = 92) il cui peso moltiplicato per il fattore 0,9529 esprime la quantità di ossido ceroso corrispondente, CeO.

Ecco i risultati delle analisi:

Ossido ceroso	31,47	31,84	31,85	31,38	31,82
Anidride tungstica	—	—	67,33	68,12	—

La composizione centesimale calcolata giusta le formole:

$$\overset{\text{II}}{Ce}WO_4 \text{ e } \overset{\text{III}}{Ce_2}(WO_4)_3 \text{ [Ce = 92 o 138]}$$

è la seguente:

Ossido ceroso	31,76
Anidride tungstica	68,24

Il tungstato neutro di cerio si fonde ad una temperatura molto elevata, ma però molto più facilmente della scheelite.

Questo fatto ci suggerì l'idea di tentare la produzione del tungstato ceroso cristallizzato fondendo semplicemente il tungstato amorfo senza bisogno di mescolarlo con un cloruro alcalino, come si era fatto per il tungstato di didimio.

Il tungstato di cerio tenuto per quattro ore in un crogiolo di platino alla temperatura di un piccolo forno Perrot, si converte in una massa cristallina *omogenea* di color giallo di solfo, assai fragile fortemente birifrangente, e dotata di lucentezza vetrosa sulle faccie di sfaldatura, e resinosa nelle superficie di frattura, che appare distintamente concoide. La composizione centesimale di questa sostanza è la seguente:

	I	II
Ossido ceroso	32,47	32,29
Anidride tungstica	68,12	—
	100,59	

Pertanto essa si può ritenere come interamente formata da

tungstato di cerio cristallizzato identico al tungstato amorfo dal quale deriva.

Questo tungstato è affatto insolubile nell'acqua, si decompone facilmente per l'azione degli acidi energici concentrati, e dei carbonati alcalini alla temperatura della fusione. La sua durezza è eguale a quella dell'apatite.

La determinazione del peso specifico diede i risultati seguenti:

1ª Determinazione	con grammi	12,9626	6,529	a + 12°
2ª «	«	8,8760	6,516	»
3ª «	«	13,1523	6,498	»

Densità media: 6,514 a + 12° C.

Le determinazioni del calorico specifico del tungstato ceroso cristallizzato eseguite dal prof. Naccari (1) condussero ai seguenti risultati:

1ª	Determinazione	0,0836
2ª	«	0,0861
3ª	«	0,0811
4ª	«	0,0820
5ª	«	0,0847
6ª	«	0,0796
7ª	«	0,0802

Media 0,0821

Aggiungiamo a questi dati le determinazioni del calorico specifico fatte sopra un campione di scheelite di Traversella, che come

(1) Queste determinazioni di calorico specifico vennero eseguite secondo il metodo di H. Kopp. Però invece di prendere per temperatura finale del calorimetro la massima temperatura, si seguì il metodo del Regnault per correggere i risultati delle esperienze.

Inoltre i due calorimetri adoperati contenevano l'uno 55 circa, l'altro circa 105 grammi d'acqua, e quindi assai più che non quello del Kopp. Tutti i dettagli numerici di queste esperienze saranno pubblicati in un lavoro che il prof. Cossa ed il Naccari stanno preparando sulle proprietà di alcuni tungstati e molibdati.

risulta dall'analisi fattane da noi aveva la composizione seguente:

		Composizione calcolata $CaWO_4$
Ossido di calcio	19,46	19,45
Ossidi di cerio lantanio e didimio	0,19	—
Anidride tungstica	80,79	80,55
	100,44	100,00

Calorico specifico (Naccari)

1ª	Determinazione	0,0999
2ª	«	0,0992
3ª	«	0,0973
4ª	«	0,1049
5ª	«	0,0980
6ª	«	0,1053
7ª	«	0,0993

Media: 0,1005

Il Prof. Kopp (1) aveva già determinato il calorico specifico della scheelite di Zinnwald in Boemia ed ottenuto 0,0967 come valore medio delle seguenti quattro determinazioni:

1ª	Determinazione	0,0990
2ª	«	0,0946
3ª	«	0,0988
4ª	«	0,0945

I risultati delle determinazioni calorimetriche soprariferiti ci suggeriscono le seguenti riflessioni. Se la composizione centesimale del tungstato di cerio cristallizzato si accorda tanto alla formola $\overset{II}{Ce}WO_4$(Ce = 92) come all'altra $\overset{IV}{Ce_2}(WO_4)_3$[Ce = 138], la sua capacità calorifica però dimostra che esso ha una composizione molecolare analoga a quella del tungstato di calcio, e che pertanto se

(1) Ueber die specifische Wärme der stanen Körper. Ann. der chem. u. Parm. III supplement Band. (1864-65) p. 107.

noi conveniamo di esprimere la molecola di questo sale con la formola $CaWO_4$, dobbiamo pure adottare come esatta la formola $CeWO_4$, e ritenere che il metallo cerio entra in questa combinazione come un radicale bivalente con un peso atomico eguale a 92.

La capacità calorifica *molecolare* del tungstato di cerio nella supposizione di Ce = 92, è 27,91, numero assai vicino a 28,94 che esprime la capacità calorifica della scheelite.

Infatti:

	peso molecolare		calorico specifico		capacità calorifica molecolare
$CeWO_4$	340	X	0,0821	=	27,91
$CaWO_4$	288	X	0,1005 (Naccari)	=	28,94
idem	288	X	0,0967 (Kopp)	=	27,84

Ammettendo in base alle ricerche ed alle considerazioni di Regnauft, di Schöder, di Woestyn, di Cannizzaro e di altri, che il peso molecolare di ogni combinazione allo stato solido ha una capacità calorifica che è approssimativamente eguale alla somma delle capacità calorifiche degli atomi contenuti nella molecola, si conchiude che la capacità calorifica molecolare teorica dei tungstati di cerio e di calcio è = 28,8 (Ce,Ca,W = 6,4; O = 4).

Ora se 92 parti in peso di cerio ne possono sostituire 40 di calcio nella molecola di un tungstato neutro, dando origine ad una nuova combinazione avente una pressochè eguale capacità calorifica, è logico il dedurne, che se la quantità 40 rappresenta un atomo di calcio, 92 rappresenterà un atomo di cerio col calorico atomico normale di poco superiore a sei unità.

Ricordiamo che fu appunto con un metodo indiretto simile a quello da noi seguito, che dalle capacità calorifiche molecolari dei carbonati isomorfi, arragonite, stronzianite, witherite e cerussite, si dedussero i calori atomici del calcio, del bario, e dello strontio, e che le determinazioni dirette fatte dal Bunsen sul metallo calcio hanno confermato il valore del calorico specifico di questo metallo calcolato in funzione del calorico specifico dell'arragonite (1).

Ci si può fare una grave osservazione. Hillebran (2) ha recentemente trovato per il calorico specifico del metallo cerio il numero 0,04479 che concorda col peso atomico $\overset{IV}{Ce}$ = 138 (3).

(1) Veggasi Lothar Meyer: Die modernen Theorien der Chemie 3. Auflage-Breslau 1876 p. 102.

(2) Poggendorff's Annalen vol. CLVIII p. 71.

(3) 138 × 0,04679 = 6,18.

Non vogliamo mettere in dubbio l'attendibilità delle determinazioni dello sperimentatore tedesco, ma possiamo pure assicurare che tutti i dati sperimentali sui quali si fondano le nostre considerazioni furono ricercati col massimo rigore e valutati senza alcuna idea preconcetta. D'altronde l' isomorfismo del tungstato di didimio colla scheelite è un altro fatto che milita a favore della opinione da noi professata circa la valenza dei metalli della cerite nelle loro combinazioni coll'acido tungstico.

Disgraziatamente riuscirono vani finora tutti i tentativi fatti da uno di noi per ottenere il cerio metallico puro. I saggi di cerio metallico che ci furono inviati da due rinomate fabbriche tedesche di prodotti chimici erano ben lontani dall'avere quel grado di purezza che si richiede per determinare utilmente il calorico specifico.

Chiudiamo questa nota coll'accennare un primo tentativo fatto per ottenere il tungstato ceroso in cristalli più distinti di quelli che costituiscono intieramente la massa cristallina che si ottiene fondendo da solo il tungstato ceroso amorfo. Fondendo in un crogiolo di platino una mescolanza di tungstato ceroso amorfo e di cloruro potassico, si ottiene una massa d'aspetto cristallino non omogenea. L'acqua vi esporta insieme al cloruro potassico del tungstato di potassio, formato molto probabilmente in seguito alla decomposizione del cloruro potassico e di parte del tungstato ceroso, prodotto dall'azione del vapor d'acqua ad elevata temperatura. Nella materia insolubile si trovano insieme a piccole quantità di ossido ceroso-cerico dei cristallini ottaedrici di lucentezza adamantina, che esaminati qualitativamente presentano i caratteri del tungstato ceroso, ma di cui finora non abbiamo potuto fare un sufficiente numero di analisi quantitative necessarie per stabilire con sicurezza la loro composizione.

Ci proponiamo di ritornare sull'argomento del tungstato ceroso, paragonandone la composizione e la capacità calorifica con quelle dei tungstati di bario e di piombo che abbiamo già ottenuto, e con quelle dei molibdati di piombo e di cerio.

Torino, marzo 1880. Laboratorio di Chimica Agraria del Real Museo industriale italiano.

Ricerche sopra alcuni derivati del timol naturale e del sintetico;

di E. PATERNO' e F. CANZONERI.

In una precedente memoria (1) abbiamo mostrato che per l'azione dell'acido nitrico diluito sugli eteri metilico ed etilico del timol si otteneva come prodotto principale acido nitrometilossitoluico o nitroetilossitoluico, mentre che i corrispondenti eteri del canfotimol fornivano acido ossimetiltereftalico ed acido ossietiltereftalico: ed abbiamo accennato le ragioni che ci portavano ad ammettere che nel primo caso avvenisse prima la nitrazione e quindi l'ossidazione nel prodotto nitrato, mentre nel secondo, per la più facile ossidabilità delle sostanze, avveniva direttamente l' ossidazione. Per meglio chiarire queste reazioni abbiamo sottoposto all'ossidazione con l'acido nitrico diluito, non più gli eteri come tali, ma bensì i loro prodotti nitrati, limitandoci ai soli derivati metilici dei mononitroderivati dei timoli. Siamo pervenuti ai seguenti risultati.

1°. *Azione dell'acido nitrico sull'etere metilico del nitrotimol.* Il mononitrotimol lo abbiamo preparato ossidando col ferricianuro potassico il nitrosotimol, seguendo le indicazioni di R. Schiff (2). Lo abbiamo purificato per cristallizzazioni ripetute dall'alcool acquoso; si presentava sotto forma di scagliette cristalline splendenti, di un bel colore giallo, fusibili a 138-139°. Partendo da 60 gr. di timol abbiamo ottenuto circa gr. 35 di nitrotimol puro. Per trasformarlo nell'etere metilico lo abbiamo scaldato in un apparecchio a ricadere con potassa, alcool metilico e joduro metilico; aggiungendo acqua, si separa una sostanza oleosa di color rossastro, che alla pressione ordinaria si decompone per la distillazione, e che è evidentemente il nitrotimolato metilico. Questo prodotto, senza ulteriore purificazione, fu scaldato in un apparecchio a riflusso con acido nitrico diluito con 4 volte il proprio volume di acqua, come nelle nostre precedenti esperienze. Dopo il terzo giorno di ebollizione comincia a depositarsi

(1) Gazz. chim. t. IX, p. 455.
(2) Gazz. chim. t. V, p. 431.

mentre per la formola indicata si calcola :

Carbonio	55,23
Idrogeno	5,42

Il sale baritico di questo acido si depone pel lento svaporamento, da un miscuglio di acqua ed alcool, sotto forma di bei prismetti, splendenti, riuniti a ventaglio e di color giallo pallido. L'analisi di due campioni provenienti da preparazioni diverse ha dato i seguenti risultati :

I. gr.0,3112 di sale perdettero per lo scaldamento a 115°, gr.0,0202 di acqua;

gr.0,199 di sostanza secca diedero gr.0,0781 di solfato baritico.

II. gr. 0,7036 del sale perdettero per lo scaldamento a 120° gr.0,0495 di acqua;

gr.0,3766 del sale secco fornirono gr. 0.1426 di solfato baritico.

Da questi risultati si calcola :

	I	II
Acqua	6,49	7,03
Bario	22,85	22,26

La teoria per la formola $\left(C_6H_2.NO_2.\begin{matrix}OCH_3\\C_3H_7\\COO\end{matrix}\right)_2 Ba + 2\frac{1}{2} H_2O$ richiede :

Acqua	6,98
Bario	22,43 (nel sale anidro)

Dalla natura diversa dei prodotti che si ottengono nell'azione dell'acido nitrico sia sugli eteri dei due timoli isomeri sia su quelli dei loro nitroderivati, noi non ci crediamo autorizzati pel momento a dedurre nulla di generale; non crediamo però improbabile che la ragione per la quale nel derivato metilico del nitrotimol naturale viene ossidato il propile, e in quello del nitrocanfotimol viene invece ossidato il metile, dipenda principalmente dalla posizione del gruppo NO_2 rispetto alle due catene laterali, e che nel primo caso sia ossidato il propile e nel secondo il metile perchè nel nitrotimol il gruppo NO_2 prende posto vicino al CH_3 e nel nitrocanfotimol vicino al C_3H_7.

Prima di lasciare questo argomento renderemo conto di talune altre esperienze che abbiamo fatto nello stesso indirizzo, prendendo

però come punto di partenza i derivati bromurati del timol, le quali si limitano sin ora al solo timol naturale.

Abbiamo cominciato dal preparare il derivato bromurato del timolato metilico. A questo scopo abbiamo fatto agire sull'etere metilico del timol, alla temperatura ordinaria, del bromo in vapore trasportato da una corrente di aria, nella quantità di 2 at. per una molecola dell'etere; si svolse abbondantemente dell'acido bromidrico ed il prodotto della reazione fu lavato prima con soluzione diluita di potassa, poscia con acqua, e distillato in una corrente di vapor acqueo, dal quale viene trasportato lentamente, si disseccò finalmente sul cloruro di calcio fuso e si sottopose ad una serie di distillazioni frazionate. Il prodotto nella prima distillazione passò quasi interamente fra 260 e 270°, però anche dopo parecchie distillazioni sistematiche non si riesce ad avere una sostanza a punto di ebollizione costante, sembra soltanto che fra 263 e 265° distilli una porzione maggiore delle altre.

Abbiamo fatto numerose analisi di questo prodotto bromurato, delle quali diamo i risultati:

I. Porzione bollente a 260-263°.

gr.0,1435 di sostanza fornirono gr.0,1139 di bromuro di argento.

II. Porzione bollente a 263-265°.

gr.0,2652 di sostanza fornirono gr.0,2058 di bromuro di argento;

gr.0,2300 di sostanza fornirono gr.0,4541 di CO_2 e gr.0,1273 di H_2O.

III. Porzione bollente a 265-267°.

gr. 0,2553 di sostanza diedero gr.0,4852 di CO_2 e gr.0,1441 di H_2O.

gr. 0,4365 di sostanza diedero gr. 0,8231 di CO_2 e gr. 0,2448 di H_2O.

IV. Porzione bollente a 267-169°.

gr.0,2641 di sostanza fornirono gr.0,2183 di BrAg
gr.0,4708 » » gr.0,3866 »
gr.0,2939 » » gr.0,2383 »

Da questi risultati si calcola:

	I	II	III		IV		
Carbonio	—	53,84	51,80	51,45	—	—	—
Idrogeno	—	6,14	5,13	5,16	—	—	—
Bromo	33,58	33,03	—	—	35,21	34,96	34,50

Le analisi delle porzioni I e II conducono alla composizione di un prodotto monobromurato $C_6H_2BrC_3H_7$ $\begin{matrix} OCH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, pel quale si calcola :

Carbonio	54,32
Idrogeno	6,12
Bromo	32,92

Le altre analisi invece hanno mostrato che la sostanza contiene un prodotto contenente più bromo, probabilmente il bibromurato, pel quale del resto si calcola :

Carbonio	33,33
Idrogeno	2,46
Bromo	49,38 %

Però si vede facilmente che sebbene non ci sia riuscito di separare questo prodotto più bromurato, e di avere puro quello monobromurato , pure tutte le porzioni bollenti da 260 a 270° sono la maggior parte costituite dall'ultimo. Le abbiamo quindi riunite e sottoposte all'azione dell'acido nitrico diluito con 4 volte di acqua : dopo parecchi giorni di ebollizione abbiamo raccolto la sostanza cristallizzata che si era separata ed abbiamo cominciato a purificarla per cristallizzazioni dall'acqua bollente, dall'alcool, dall'etere ecc. Dal punto di fusione delle diverse frazioni variabile da 140° a 245°, ci siamo subito accorti di avere per le mani un miscuglio assai complesso. Dopo parecchi trattamenti con acqua bollente siamo riusciti ad isolare una sostanza in essa quasi insolubile che abbiamo purificato completamente da un poco di materia gialla che la tinge, cristallizzandola dalla benzina ; tale sostanza fu riconosciuta per un acido bibromurato, privo di azoto, ed ha fornito all'analisi i seguenti risultati, relativi a campioni diversamente purificati :

I. gr.0,1942 di sostanza fornirono gr.0,2451 di CO_2 e gr.0,0554 di H_2O.

II. gr.0,2128 di sostanza fornirono gr.0,2406 di BrAg

III. gr.0,1686 di sostanza fornirono gr.0,1920 di BrAg

IV. gr.0,2282 di sostanza fornirono gr.0,26417 di BrBg

V. gr.0,2985 di sostanza fornirono gr.0,3694 di CO_2 e gr.0,0736 di H_2O.

Cioè in 100 parti:

	I	II	III	IV	V
Carbonio	34,39	—	—	—	33,75
Idrogeno	3,19	—	—	—	2,73
Bromo	—	48,07	48,45	49,21	—

Questi risultati conducono alla formola $C_6HBr_2\begin{matrix}OCH_3\\CH_3\\COOH\end{matrix}$ di un acido ossimetiltoluico bibromurato, la quale richiede:

Carbonio	33,33
Idrogeno	2,46
Bromo	49,38 %

L'*acido dibromoossimetiltoluico* cristallizza dalla benzina in aghetti trasparenti, quasi perfettamente incolori, fusibili a 193-194°; da un miscuglio di acqua ed alcool si separa in scagliette di splendore serico. Nell'alcool e nell'etere è solubilissimo, nella benzina si scioglie meno, nell'acqua è quasi insolubile.

Dalla parte solubile nell' acqua non siamo riusciti ad ottenere dei prodotti puri; sembra però accertato che contenga dell'acido nitroossimetiltoluico e degli acidi bromurati e bromonitrati: analisi numerose di varie porzioni ci hanno dato per tenore in bromo:

25,34; 21.48; 21,50; 21,64; 17,22; 13,23.

Però non avendo ottenuto dei prodotti puri non possiamo decidere se si tratti di uno o parecchi acidi nitrobromurati, e se pure nel miscuglio sia contenuto dell'acido monobromoossimetiltoluico, il quale richiede il 32,65 per 100 di bromo.

In quanto alla formazione degli acidi nitroossimetiltoluico e dibromoossimetiltoluico, i soli che abbiamo nettamente constatato, può attribuirsi la prima alla presenza di un poco di fenolato metilico libero nel prodotto bromurato, la seconda alla presenza del prodotto bibromurato; considerando però che da un lato il prodotto da noi impiegato bolliva al di sopra di 260° mentre l'etere metilico del timol bolle a 216°,7, e dall'altro che, come risulta dalle analisi sopra riportate, la quantità del derivato bibromurato contenuta nel prodotto da noi usato non poteva essere molta, crediamo possa essere giustificato il sospetto che nell'azione del bromo sul timolato metilico, si formi almeno parzialmente, un prodotto di sostituzione contenente il bromo nella catena laterale C_3H_7 L'azione dell'acido nitrico sopra un tale composto porterebbe quindi alla formazione dell'acido nitroossimetiltoluico, mentre il bromo messo in libertà per la distruzione del gruppo C_3H_6Br servirebbe a dare origine al prodotto bibromurato.

Palermo 20 maggio 1880.

Dell'acido sacculmico

di FAUSTO SESTINI

L'acido sacculmico si prepara trattando il sacculmo (1) con una soluzione fredda di idrato potassico o sodico al 5 %; la materia rigonfia molto ed in parte si scioglie formando un liquido di color bruno intenso, che si filtra sollecitamente e si soprassatura con acido cloridrico o solforico, il precipitato bruno fioccoso abbondantissimo si raccoglie sopra un filtro di carta, si lava accuratamente fino a che nell'acqua di lavatura comparisce traccia di acido solforico o di acido cloridrico, poi, asciugato un poco tra carta, si porta in cassula di vetro e si fa disseccare completamente in vicinanza di un vaso con acido solforico a 66° B.

L'acido sacculmico melmoso non può asciugarsi alla stufa a 100° senza fargli perdere alcune delle sue proprietà; in specie senza scemare in esso la sua solubilità nell'alcoole.

L' acido sacculmico disseccato a bassa temperatura ed in presenza dell' acido solforico si presenta in pezzetti neri e lucidi, si scioglie un poco nell'acqua che colorisce di bruno giallastro, in maggior quantità nell' alcool acquoso; e si scioglie assai bene anche nell'alcool a 90° C, che colorisce intensamente: ben poco, invece, sciogliesi nell'alcoole assoluto, punto nell'etere.

La soluzione idroalcoolica arrossa le carte di laccamuffa, con l'aggiunta di molta come di poca acqua nulla lascia deporre, con l'aggiunta di uguale volume di etere si divide in tre strati; l'inferiore acquoso semiliquido bruno e contiene gran parte dell' acido sacculmico; il medio giallastro è un soluto alcoolico-etereo con poca materia umica; il superiore è formato da etere acquoso leggermente tinto di giallognolo, che tiene in soluzione pochissima materia giallastra, la quale a contatto dell'aria imbrunisce.

Per ottenere l' acido sacculmico nel maggiore stato di purezza

(1) Gazzetta Chimica Italiana. Anno X (1880) p. 141. Delle materie ulmiche che si ottengono dagli zuccheri per l'azione degli acidi; di *Fausto Sestini.*

possibile, indarno si farebbe ricorso alla precipitazione frazionata; imperocchè bastano piccole quantità di un sale, o di un acido libero per farlo precipitare intieramente dalle sue soluzioni. Per conseguenza si è dovuto ricorrere alla separazione per mezzo dell'etere aggiunto al soluto idroalcoolico, cercando di regolare la quantità dell'etere in modo da precipitare dalla soluzione circa una metà soltanto dell'acido sacculmico disciolto. Disseccando in vicinanza dell' acido solforico a 66° Bè la materia bruna precipitata dall'etere, che è semiliquida, si ha l'acido sacculmico puro.

Fino a che è ancora umido l'acido sacculmico si scioglie in tutte le proporzioni nell'alcoole a 85° C; e la sua soluzione è rosso-bruna per riflessione, apparisce di color granato per trasparenza e manifesta sempre una notevole acidità alle carte probatorie: di più dà precipitato bruno fioccoso con nitrato di argento, con soluzione di idrato baritico, con acido cloridrico ed anche con cloruro sodico.

L'acido sacculmico precipitato di recente e lavato accuratamente si scioglie un poco nell'acqua pura, in modo da colorirla notevolmente: la materia disciolta si fa precipitare o con acido cloridrico o con i suddetti sali metallici. Quando si lava l'acido separato dalla sua soluzione alcalina, le acque di lavatura sono gialliccie fino a che ci sono ancora dei composti salini da sciogliere; ma ad un certo punto l'acqua si colorisce di bruno; ed allora il termine della lavatura è prossimo.

L'acido sacculmico disseccato presso l'acido solforico concentrato si scioglie a freddo e prontamente nella soluzione di potassa caustica al 5 %: disseccato nella stufa a 100 C. si scioglie solamente in parte e con lentezza in quella soluzione alcalina a freddo, ma più sollecitamente con l'aiuto del calore. Esposto per 12 ore in una stufa ad aria scaldata a 250°: svolge vapori acidi e perde 23,1 % del proprio peso, diviene insolubile nell'acqua e nell' alcoole a 85°; quasi insolubile nella soluzione di soda caustica al 5 % a freddo, ed anche a 100° C, non si scioglie che in piccola quantità nella soluzione di soda.

L'acido sacculmico seccato in vicinanza dell'acido solforico è attaccato a freddo dall' acido azotico e trasformato in materia gialla con svolgimento di prodotti nitrosi: l'acido sacculmico dopo che ha subito l'azione del calore (250° C) non è attaccato a freddo dall'acido azotico. Cosicchè tra 100° e 250° C la sostanza in discorso perde poco meno della quarta parte del suo peso di materie volatili, e si trasforma in altra materia, che dovrà in seguito studiarsi.

L'analisi elementare fu eseguita sopra acido sacculmico (otte-

nuto partendo dal saccarosio); riprecipitato con etere dalla sua soluzione alcoolica; venne asciugato prima in un disseccatore con acido solforico poi con cura fu disseccato a 100° C in una stufa. La combustione si effettuò seguendo con ogni particolare attenzione, e con insignificanti varianti, il metodo di Piria.

	I	II
Materia bruciata (toltane la cenere)	gr.0,1684	gr.0,2648
CO_2 ottenuto	0,3938	0,6183
H_2O »	0,0756	0,1143
Carbonio %	63,78	63,68
Idrogeno »	4,98	4,79

In queste due analisi elementari si era bruciato acido sacculmico che proveniva da sacculmo ottenuto col saccarosio: si volle conoscere se l'acido sacculmico avuto dal glucosio (1) avesse la medesima o diversa composizione centesimale; e fattane la combustione dopo averlo seccato a 100° C, risultò:

	III	IV
Materia bruciata (toltane la poca cenere)	gr.0,3303	0,2437
CO_2 ottenuto	0,7690	0,5711
H_2O »	0,1308	0,0966
Carbonio %	63,50	63,91
Idrogeno »	4,40	4,40

La quantità del carbonio si trovò uguale, o poco men che uguale; quella dell' idrogeno di 3 per mille circa un poco inferiore: ma questa differenza può bene attribuirsi alle inevitabili inesattezze delle esperienze; e perciò si deè concludere che l'acido sacculmico delle due diverse preparazioni possedeva la stessa composizione. Pertanto l'acido sacculmico della 3ª e 4ª combustione non essendo stato riprecipitato con l'etere, noi saremmo disposti a dar maggior valore alle determinazioni della 1ª e della 2ª combustione. Ciò non ostante la media delle 4 determinazioni del carbonio 63,72, è

(1) Gazzetta Chimica Italiana—Mat. Ulmiche etc.—Anno X, p. 141.

prossimissima a quella delle prime due che è 63,73, la media dell'idrogeno delle 4 determinazioni è 4,640 un poco distante da quella delle prime due 4,885. Questi resultamenti concordano abbastanza bene con la formola $C_{11}H_{10}O_4$, la quale richiederebbe:

$$C = 64,08$$
$$H = 4,85$$
$$O = 31,07$$

Per il carbonio si nota una leggiera differenza, ma deve essere avvertito che la sostanza bruciata lasciò sempre da gr.0,002 a gr.0,0045 di cenere (per la quantità della materia sottoposta alla combustione); nella quale cenere era contenuta dell'anidride carbonica (allo stato di carbonato alcalino) che andò perduto. Quanto all' idrogeno poi si abbia presente che la sua rigorosa determinazione è sempre difficile, e riesce difficilissima per sostanze amorfe, come le materie ulmiche, che per quanto si faccia ritengono sempre delle materie estranee, in specie umidità e sostanze minerali, aderenti o incluse nei loro precipitati fioccosi.

Avendo osservato che al di sopra di 100° C. l'acido sacculmico perde una qualche sostanza volatile, si volle eseguire l'analisi elementare di una porzione di acido sacculmico disseccato a 140° C, e si ebbe:

	V
Materia bruciata (tolta la cenere)	gr.0,2592
CO_2 ottenuto	0,6123
H_2O »	0,1055
Carbonio %	64,42
Idrogeno »	4,52

L'acido sacculmico, adunque, non può scaldarsi a 140° C senza alterarne in qualche modo la sua composizione centesimale: e per conseguenza nuovamente ripeto quello che già dissi altrove (1) cioè le analisi del sig. Mulder eseguite sopra prodotti seccati a' 140° e 165° C non sono attendibili.

La formola $C_{11}H_{10}O_4$ concorda benissimo con la costante e già

(1) Gazzetta Chimica Italiana—Mat. Ulmiche ecc.—Anno X, p. 141.

da me ben verificata eliminazione di acido formico nella formazione del sacculmo, non che con la derivazione dall'acido sacculmico dal glucosio: difatti sottraendo a 2 molecole di glucosio un peso molecolare di acido formico e 6 pesi molecolari di acqua si ha un residuo $C_{11}H_{10}O_4$.

Glucosio $2C_6H_{12}O_6$	$C_{12}H_{24}O_{12}$
Acido formico	CH_2O_2
Acqua $6H_2O$	$H_{12}O_6$
Acido sacculmico seccato a 100° C	$C_{11}H_{10}O_4$

Anche la composizione dei sacculmati appoggia validamente la formola suindicata, segnatamente quella dei due sacculmati di argento ottenuti.

Il nitrato di argento, come sopra vedemmo, precipita la soluzione alcoolica dell'acido sacculmico: il precipitato bruno che si forma è costituita da sacculmato acido $C_{44}H_{39}AgO_{16}$. Raccolto e lavato con alcoole a 50° C, seccato prima sopra l'acido solforico a 66 B° e dopo a 100° C in una stufa, alla combustione ha dato i seguenti resultamenti. Sale bruciato (seccato a 100° C) gr.0,2701; CO_2 gr.0,5582, ed H_2O ottenuta 0,0934; argento metallico gr.0,032

	Trovato	Calcolato secondo la formola $C_{44}H_{39}AgO_{16}$
C	56,36	56,71
H	3,84	4,19
O (per differenza)	27,96	27,50
Ag	11,84	11,60
		100,00

Precipitando con nitrato di argento una soluzione idroalcoolica di acido sacculmico con cura neutralizzata per mezzo di diluitissima soluzione di potassa caustica, si ebbe un precipitato bruno che corrispondeva alla formola $C_{11}H_9AgO_4$. Difatti gr.0,223 di questo sale, seccato a 100° C lasciò gr.0,075 argento metallico, ciò che ragguaglia a 33,63 %; mentre la formola del sale neutro sopra riferita ne richiederebbe 34,50: probabilmente a 100° C. il sale di argento ritiene un pochino di acqua, ma non mi sono azzardato a scaldarlo a temperatura piu elevata.

Il *sacculmato di bario* è stato preparato trattando una solu-

luzione idroalcoolica di acido sacculmico con acqua di barite, lavando il precipitato prima con un misto, a volumi eguali, di acqua ed alcoole, poi con acqua pura. Il precipitato bruno voluminoso è insolubile nell' alcoole a 50° C, si scioglie un poco nell' acqua stillata, alla quale comunica leggiera alcalinità alle carte. Asciutto in un disseccatore con acido solforico, e poi compiuta la disseccazione in stufa scaldata a 100° C conserva ancora una molecola di acqua. Esso dette all'analisi elementare i seguenti resultamenti:

Materia (seccata a 100° C) bruciata: gr.0,3868 : Acqua raccolta gr.0.1032 : anidride carbonica gassosa raccolta nel tubo con KHO 0,6032 : anidride carbonica trovata nel residuo della navicella di platino dopo la combustione 0,0360 : anidride carbonica complessiva 0,6392; solfato di bario avuto dall'analisi del residuo sudetto gr.0,1625.

Cosicchè si ebbe :

C	45,07 %
H	2,97
Ba	24,70

Ora la formola $C_{22}H_{18}BaO_4+H_2O$

richiederebbe

C	46,72 %
H	3,54
O	25,49
Ba	24,25

In una seconda determinazione da gr.0,3084 di sacculmato di bario seccato a 100° C si ebbe gr.0,1265 di $BaSO_4$; cioè 24,12 % di Ba.

In conclusione , siamo autorizzati da tutti questi risultamenti ad attribuire all'acido sacculmico la formola isomolecolare $C_{11}H_{10}O_4$; ma non possiamo ancora escludere che non convenga meglio adottare un moltiplio $n(C_{11}H_{10}O_4)$, in cui n abbia il valore di 2 o di 4.

Dal Loboratorio di Chimica Agraria della R. Università di Pisa — Marzo 1880.

Esperienze sui cumofenoli:

del Dr. P. SPICA.

Parecchi mesi addietro in una nota « sui solfacidi del cumene e sopra un nuovo cumofenol (1) » io avevo fatto conoscere come partendo dal cumene preparato dall'acido cuminico e studiando con accuratezza l' azione dell' acido solforico su di esso, si arrivava non ad *un* solfacido come avevano ammesso Gerhardt e Cahours, Jacobsen, Fittig, König e Schäffer ma ad un miscuglio di *due* acidi cumensolforici. In quell'occasione io mostrai come da questo miscuglio di solfacidi si potevano avere:

1. Due sali baritici, di cui uno in maggior quantità, meno solubile contenente una molecola d'acqua, ed uno in piccola quantità contenente da 3 a 3 ½ molec. d'acqua;

2. due sali piombici corrispondenti ai detti baritici, aventi la stessa differenza di solubilità e contenenti, il meno solubile una molecola d'acqua e il più solubile 3 mol. d'acqua;

3° due solfoammidi, di cui una fusibile a 106°,5-107°, ed una fusibile a 95,5-96°,

4. due fenoli, di cui l'uno solido fusibile a 61°, stato studiato prima da Paternò con me (2), l'altro liquido bollente a 218°,5. Di questi fenoli furono allora preparati anco gli eteri etilici.

Siccome però in tutti i casi io non pervenni all'isolamento di sostanze perfettamente pure, sia per la difficoltà che presentavano alla separazione le due serie di composti. sia per la piccola quantità di materiale di cui potevo disporre, mi proposi di riprendere lo studio dei cumofenoli se mi si fosse presentata l'occasione. Avevo l'intenzione di studiarne un maggior numero di derivati onde riconfermare da una parte l'esistenza dei due fenoli e procurare dall' altra qualche prova certa sulla costituzione loro, che io in qualche modo avevo dedotto dai prodotti d'ossidazione degli eteri etilici.

Prima di lasciare il laboratorio dell'università di Palermo, essendosi colà preparato del cumene e del cumofenol solido senza se-

(1) Gazz. chim. t. IX, p. 433.
(2) Gazz. chim. t. VI, p. 535.

guire le cure da me usate nella separazione dei solfoacidi, grazie alla cortesia del Prof. Paternò, potei avere le prime porzioni distillate nella purificazione del cumofenol sopraccennato.

Tali porzioni distillavano fino a 220°, non ascendevano al di là di 10 grammi e dovevano contenere secondo il mio lavoro il cumofenol liquido. Sono le esperienze fatte su quei dieci grammi di liquido che descriverò nella presente nota (1).

Il liquido suddetto venne anzitutto frazionato e furono separate quattro porzioni di cui due bollivano al di sotto di 220° e due da 220 a 225°. Questo fatto, siccome le porzioni erano pressochè di eguali quantità di liquido mi aveva fatto smettere l' idea di continuare. Dapoichè le porzioni bollenti da 220 a 225° dovevano essere, secondo me, del cumofenol solido ed allora per ciò che riguardava il cumofenol liquido si trattava di agire solo sopra 5 grammi circa di sostanza. Per questa ragione lasciai durante tutto il mese di gennaio e porzione del febbraio le frazioni in tubicini aperti e in un luogo dove la temperatura di raro poteva elevarsi al di sopra di—10°. Con ciò i liquidi bollenti, al di sopra di 220° ben presto si solidificarono, mentre quelli che distillavano sotto 220° solo dopo lungo tempo lasciarono mostrare qualche filamento cristallino che non aumentò più in volume e che sparì quando la temperatura cominciò a mantenersi a 0°. Ciò mi confermò nel fatto che realmente il fenol liquido c' era ma in piccola quantità, mi mostrò che la distillazione frazionata non permetteva una separazione netta dei due fenoli, e che il fenol liquido tratteneva in soluzione un poco del solido.

Io mi trovai così in possesso di circa 6 a 7 gr. di cumofenol solido e circa 4 gr. di cumofenol liquido che tornai a distillare onde separarlo dalle ultime porzioni bollenti a più elevata temperatura. Con tale distillazione potei osservare che il punto d'ebollizione altra volta dato (218°,5) è un pò elevato e che il vero punto d' ebollizione sta tra 213 e 215°. Col raffreddamento, anco tra neve e sale, il cumofenol liquido non cristallizza, ma si rende molto denso inoltre non cristallizza quando in esso si fa cadere una piccola quantità di cumofenol solido. Tale fatto lo distingue dal cumofenol solido quando

(1) Queste esperienze sono state fatte nel laboratorio dell'Il.mo Sig. Professor Filippuzzi che con tanta cortesia e gentilezza in mancanza di un locale addetto per la scuola pratica di chimica farmaceutica mi ha apprestato tutto il bisognevole per operare e per le analisi. Colgo questa occasione per rendergliene pubbliche grazie.

questo si trova in istato di surfusione, dapoichè esso in eguali condizioni cristallizza con svolgimento considerevole di calore.

Per procedere alla preparazione di qualche derivato dei due isomeri io non volli provare l' azione del sodio e dell'anidride carbonica sul fenol liquido (analogamente a ciò che avevano fatto Paternò e Mazzara (1) pel solido) perchè in generale quell' azione richiede molte cure affinchè proceda bene senza formazione di miscugli di carboacidi, e tale cure non potevano essere messe in pratica da me trattandosi di circa tre grammi di fenol.

Mi rivolsi di preferenza alla preparazione degli acidi cumofenolglicolici che secondo le notizie date da Giacosa (2) e da Fritzsche (3) per l'acido fenolglicolico; avrebbero dovuto formarsi nettamente e in un modo relativamente facile.

Io manterrò la nomenclatura adottata nella mia prima nota per i due cumofenoli e per i corrispondenti derivati, ammessa vera la loro costituzione, che per il solo cumofenol solido è finora sufficientemente dimostrata. Esso è con certezza il *para*-cumofenol (1,4 = *orto* di Koerner).

Azione dell'ac. monocloroacetico sul paracumofenol in soluz. alcalina.

gr. 6 di paracumofenol furono mescolati con gr. 4,5 di acido monocloroacetico (quantità pressochè equimolecolari), furono scaldati insieme leggermente ed addizionati con gr. 24 di soluzione di soda caustica della densità di 1,35. Avevo cura di aggiungere poco a poco la soda e di agitare spesso il miscuglio. Quando fu impiegata tutta la soluzione alcalina, scaldai ancora leggermente per un quarto d'ora e poi lasciai raffreddare. Col raffreddamento la massa si solidificò, dopo di che fu compressa tra carta sugante, sciolta nella minor quantità possibile di acqua e scomposta con acido cloridrico. Si ottenne in tal modo un precipitato bianco cristallino che venne raccolto, lavato e purificato per cristallizzazione prima dall'alcole assoluto e poi dall'acqua. In tale stato l'acido si presenta in belli aghetti, di splendore setaceo, che possono assumere la lunghezza di qualche centimetro, solubili nell'acqua più a caldo che a freddo, solubilissimi nell'alcole e nell'etere. Fonde ad 81° e pare che possa scaldarsi fino a 200°

(1) Gaz. ch. t. VIII, 389
(2) Gaz. ch. t. IX, 471.
(3) I. p. ch. t. XIX, 33.

senza decomporsi. Esso è l'acido cumofenol glicolico (1,4) che visto il suo modo di formazione, dovrebbe avere la costituzione espressa dalla formola : $C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\OCH_2COOH\end{cases}$, è isomero all'acido timotico (fus. a 120°), alcarvacrotinico (f. 133°) ed al fenolpropilglicolico (ottenuto dall'aldeide cuminica e fus. a 158°)

All'analisi ha dato i seguenti risultati :

I. gr. 0,2760 di sostanza fornirono gr. 0,690 di anidride carbonica e gr. 0,1910 di acqua;

II gr. 0,2783 di sostanza fornirono gr. 0,6950 di anidride carbonica e gr. 0,190 di acqua.

Cioè in in 100 parti :

	I	II
Carbonio	68,18	68,10
Idrogeno	7,68	7,58

La teoria per l'acido cumofenolglicolico $C_{11}H_{14}O_3$ richiede in 100 parti :

Carbonio	68.04
Idrogeno	7,21

Il *sale di bario* di quest'acido si prepara difficilmente per l'azione della soluzione acquosa dell' acido sul carbonato baritico. Vi si riesce meglio sciogliendo l'acido a b. m. in un eccesso di acqua di barite, precipitando dalla soluzione l'eccesso di bario mediante una corrente di anidride carbonica e facendo evaporare fino a cristallizzazione la soluzione filtrata. Frazionando si può ottenere il sale o in lunghi prismi o coll'apparenza di pagliette micacee, però in quest'ultimo caso i cristalli al microscopio si mostravano anch' essi come prismi. Si scioglie mediocremente nell'acqua e specialmente a caldo ed un poco anco nell'alcoole. All'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,6923 di sale per riscaldamento in una corrente di aria secca a 160° perdettero gr. 0,0458 di acqua;

II. gr. 0,5927 di sale per riscaldamento come sopra perdettero gr. 0,0385 di acqua.

Cioè in 100 parti

	I	II
Acqua perduta	6,61	6,49

III gr. 0,6240 di sale secco, scomposti con acido solforico diluito fornirono gr. 0,280 di solfato di bario;

IV gr. 0,5082 di sale secco, scomposti come sopra fornirono gr. 0,226 di solfato di bario:

Cioè in 100 parti:

	III	IV
$BaSO_4$ trovato	44,87	44,47

Secondo la teoria un sale di bario della formola del cumofenol glicolato con due molecole d'acqua richiede che la perdita in acqua sia il 6,44 % e il sale anidro poi sarebbe capace di fornire il 44,55 % di solfato di bario. Cosicchè il sale esaminato corrisponde bene alla formola $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba+2H_2O$.

Il *sale di piombo* fu preparato trattando una soluzione alcoolica od acquosa di acetato di piombo con un'altra simile e concentrata di acido paracumofenolglicolico. È un sale bianco cristallizzato in belle scagliette micacee che osservate mediante una lente d'ingrandimento si presentano con basi esagonali. Si scioglie poco nell'acqua fredda e molto nella calda, si scioglie anco nell'alcoole specialmente a caldo e cristallizza pel raffreddamento allora con due molecole d'acqua come il sale baritico. Infatti all'analisi ha dato:

I gr. 0,434 di sale per riscaldamento in una corrente d'aria secca alla temperatura di 145-150° perdettero gr. 0,0252 di acqua;

II gr. 0,370 di sale idrato fornirono gr. 0,1770 di solfato di piombo:

Cioè in 100 parti:

	I	II
Acqua perduta	5,80	—
Solfato di piombo fornito dal sale idrato	—	47,83

Secondo la teoria un sale della formola $(C_{11}H_{13}O_3)_2Pb + 2H_2O$ dovrebbe fornire in 100 parti:

Acqua	5,72
Solfato di piombo	48,17

Il *paracumofenolglicolato d'argento* è un precipitato bianco, che sembra fioccoso, e che si ottiene trattando con nitrato d'argento la soluzione acquosa dell'acido paracumofenolglicolico solo o addizionato d'un poco d'ammoniaca (non bastante a neutralizzarlo).

Questo sale al microscopio si presenta formato da bellissimi aghi lunghi intrecciati tra di loro. È pochissimo alterabile alla luce, è anidro e corrisponde alla formola $C_{11}H_{13}O_3Ag$.

Infatti all'analisi ha fornito i seguenti numeri:

I. gr. 0,2365 di sale *lasciato parecchi giorni all'aria* fornirono per la calcinazione gr. 0,0843 d'argento;

II gr. 0,2830 di sale *disseccato* a 100° fornirono gr. 0,1015 di argento.

Cioè in 100 parti:

	I	II
Argento trovato	35,64	35,86

Per la formola sopraccennata si richiederebbe in 100 parti :

Argento 35,88.

Azione dell'acido monocloroacetico sull'ortocumofenol in presenza di soda.

Partendo dall'ortocumofenol (gr. 3) e operando come pel paracumofenol onde preparare il corrispondente acido ortocumofenolglicolico, io ho osservato di speciale che nell'azione della soda caustica sul miscuglio di fenol ed acido monocloracetico si svolge un gas d'odore d'idrocarburi. Del resto si ebbe anco qui, terminata la reazione, un composto solido, cristallino che trattato con acido cloridrico diluito lasciò precipitare solo un poco d'olio, il quale fu estratto mediante agitazioni con etere. L'olio così isolato aveva reazione acida, si scioglieva in molta acqua a caldo, si scioglieva nell' alcoole , ma non cristallizzava nè col raffreddamento nè colla evaporazione delle soluzioni. Venne trasformato in sale di bario scaldandolo a b. maria con acqua di barite, e precipitando l'eccesso di bario mediante una corrente di anidride carbonica. Si ebbe così una soluzione che coll'evaporazione a b. m. fornì poi pel raffreddamento il sale di bario ben cristallizzato e bianco. Questo sale è più solubile nell'acqua in confronto al paracumofenolglicolato precedentemente descritto , e all'analisi ha dato i seguenti numeri:

I. gr. 0,4073 di sale pel riscaldamento a 160° in una corrente d'aria secca perdettoro gr. 0,0400 di acqua :

Cioè in 100 parti:

Acqua perduta 9,82

II. gr. 0,346 di sale disseccato a 160°, scomposti con acido solforico diluito fornirono gr. 0,1636 di solfato baritico:

Cioè in 100 parti :

Solfato baritico trovato 47,28

Come si vede da questi risultati, qui non si può trattare nè di un sale identico al paracumofenolglicolato nè di un suo isomero, perchè l'ultimo sale analizzato contiene circa il 3,4 % in più di acqua rispetto al paracumofenolglicolato e fornisce circa il 2,7 % in più di solfato di bario.

L'acido che venne ricavato scomponendo il sale di bario con acido solforico diluito (per analizzarlo) e che doveva essere il più puro si precipitò sotto forma oleosa e non potè essere ottenuto in stato tale da potere essere sottoposto all'analisi. Dalle acque madri del sale di bario non potei nemmeno ricavare alcuna particella di acido solido per determinarne il punto di fusione, e velendo confermare sempre più la diversità dei due acidi generati per azioni analoghe dai due cumofenoli, mi dovetti contentare di fare dei saggi sul comportamento delle loro soluzioni con talune soluzioni metalliche. Ecco qui un prospetto di paragone :

Reattivo impiegato.	*Ac. paracumofenolglicolico.*	*Ac. dall'ortocumofenol.*
Soluzione di solfato di rame.	Dopo qualche tempo precip. bianco verdastro in laminette microscopiche aggruppate attorno ad un centro comune.	Prec. abbondante verdastro in piccoli prismi a stelle.
Soluzione di cloruro di bario.	Precip. bianco formantesi dopo qualche tempo e costituito da prismi addossati come le barbe di una penna.	Prec. bianco dopo qualche tempo in stellette.
Soluzione di cloruro ferrico.	Prec. istantaneo bianco giallastro.	Prec. bianco-rossatro tendente al violaceo.
Soluzione di cloruro mercurico.	Prec. bianco fioccoso che al microscopio appare in cristalli filoformi.	Non precipita.

Reattivo impiegato.	*Ac. paracumofenol-glicolico.*	*Ac. dall'ortocumofenol.*
Soluzione di nitrato d'argento.	Prec. cristallino in prismi microscopici.	Leggiera opalescenza e dopo qualche tempo precip. amorfo.
Soluzione di cloruro d'oro.	Prismi voluminosi gialli aggruppati a stelle.	Non precipita.
Soluzione di cloruro di platino.	Lo stesso .	Lo stesso.

Come si vede anco cogli stessi reagenti le soluzioni dei due acidi si comportano diversamente e sono speciali i comportamenti col nitrato d'argento, col cloruro mercurico e coi cloruri di oro e di platino.

Il non avere avuto sufficiente quantità di materiale mi ha impedito di caratterizzare meglio e come avrei voluto il cumofenol liquido e i suoi derivati. Io forse non avrò occasione di tornare da vicino su questo argomento ma spero di potere dare una spiegazione del diverso comportamento manifestato dall'acido monocloracetico sui due cumofenoli quando pubblicherò i risultati di analoghe esperienze istituite sui due timoli. Del resto è desiderabile che coloro i quali avranno occasione di lavorare sui solfacidi del cumene procurino di studiare bene il fenomeno della loro formazione e di confermare i i fatti da me osservati. Accenno a questo, perchè recentemente il Liebmann (1) ha fatto agire sul cumene l'acido solforico e non parla che di un solo solfosale di bario (2) senza nemmeno accennare alla mia nota sul proposito. Ciò però non deve far meraviglia se si pensa che simili fatti succedono spesso, e che p. e. malgrado le pubblicazioni fatte sulla propilbenzina e sui propilfenoli, sia da Paternò con me, sia da me solo prima del 1879, troviamo in quell'anno (3) che R. Meyer ed A. Baur preparano la propilbenzina e dicono che essa forma un solo solfacido il cui sale di bario è anidro, senza accennare ai lavori pubblicati sul proposito in Italia, e all' altro sale di bario contenente due molecole d'acqua,

Padova, maggio 1880.

(1) Berl. Ber. 1880, 45.

(2) Egli accenna che il solfosale di bario del cumene cristallizza con una molecola d'acqua come *avevano trovato Gerhardt e Cahours* mentre tale fatto fu dimostrato da Fittig, König e Schaeffer e da me confermato. Gerhardt, Cahours e Jacobsen avevano ammesso che il detto sale di bario fosse anidro.

(3) Berl. Ber. 1879, 2238.

Sui solfoacidi del cimene:

Nota del Prof. P. SPICA.

Tutti gli esperimentatori che hanno lavorato sul cimene sono stati d'accordo nel dire che il cimene per l'azione dell'acido solforico fornisce *un solo e stesso* solfacido (1).

Il Prof. Paternò accennò pel primo (2) nel fare l'esame dei solfosali di bario del cimene che oltre al cimensolfato baritico ordinario contenente 3 molecole d'acqua si forma una piccola quantità di un sale metallico meno solubile e contenente solo mezza od una molecola d'acqua, ma tale fatto non venne ulteriormente confermato.

In un lavoro « *sul cimene dall'alcool cuminico* (3) » il Prof. Paternò ed io abbiamo accennato alla formazione di una piccola quantità di un solfosale baritico più solubile del cimensolfato baritico ordinario e contenente il 12,02 % di acqua; però si attribuì la formazione di un tale solfosale ad una incompleta purificazione dell'idrocarburo da cui eravamo partiti per preparare il solfacido.

Più tardi (4) in una nota « *sui solfacidi del cumune e sopra un nuovo cumofenol* » io terminavo con dire quanto appresso.

« Debbo finalmente aggiungere che in seguito a questo lavoro, « ed in seguito al fatto che anco l'isocimene di Jacobsen dà due « solfoacidi, io credo molto probabile l'esistenza di *due* solfacidi pel « cimene. Probabilmente il solfosale baritico contenente il 12 % di « acqua ottenuto dal cimene dal cloruro di cumile ed accennato nel « lavoro « *Sul cimene dall'alcool cuminico* « del prof. Paternò in- « sieme a me, non è altro che il sale corrispondente al 2° solfacido « del cimene. Se ne avrò l'occasione riprenderò quello studio che « porterebbe alla sintesi del timol naturale »

Da quel tempo io feci il possibile per ripetere con attenzione l'azione dell'acido solforico sul cimene, ed infatti mi riuscì di preparare un miscuglio di *due solfoacidi* partendo da 20 grammi di cimene

(1) V. Jacobsen, Berl. Ber. 1878 p. 1018, 2049. Su questo argomento V. Enc. chim. it. all'art.° *cimene* sul Supplimento vol. I.

(2) Gaz. ch. it. t. IV. 113.

(3) Gaz ch. it. t. IX,397.

(4) Gaz ch. it. t. IX,433.

(b:175-178°) e trattandolo a b. m. col doppio peso di acido solforico ordinario misto ad un poco di acido disolforico. L'esame dei sali baritici mi confermò che realmente oltre al sale ordinario della formola $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba+3H_2O$, si forma una piccola quantità di un sale molto solubile che resta coll'aspetto saponoso e che quando, dopo averlo lasciato per molto tempo all'aria, è diventato friabile corrisponde alla formola $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba+4(o\ 4\frac{1}{2})H_2O$.

Dai sali baritici furono preparati i sali sodici, da questi per l'azione del percloruro di fosforo i cloruri acidi, e dai cloruri per l'azione dell'ammoniaca alcoolica le ammidi corrispondenti. Io ho visto frazionando le ammidi che colla cristallizzazione frazionata dei solfosali di bario non si arriva alla loro separazione completa, ho osservato che oltre alla solfammide ordinaria fusibile attorno a 113° si formano altre due corpi più solubili (di cui uno in piccolissima quantità) contenenti ambedue solfo ed azoto e fusibili l'uno verso 80° e l'altro verso 146°, ma non ho potuto procedere oltre nelle mie ricerche essendochè altri affari mi hanno tenuto occupato.

Ora avendo visto sul n°. 8 dei *Rendiconti della Società Chimica di Berlino del* 1880 p. 901 una comunicazione di Claus, il quale dopo di avere studiato il *meta-e l'orto-cimene* (che danno ciascuno due solfoacidi) dice che anco il cimene ordinario (*para*) dà due solfoacidi, ho creduto di pubblicare questi risultati specialmente perchè il Claus non dà particolarità sul proposito e promette di occuparsene. Io avevo manifestato i miei risultati (che certo sono più inoltrati di quelli del Claus) in un articolo che scrissi sul *cimene* pel supplemento dell'Enciclopedia di Chimica Italiana diretta dal Prof. Selmi, articolo che da circa un mese è in corso di stampa, quindi credo di avere la priorità su questo argomento e continuo ora il mio lavoro per dare al più presto che mi sarà possibile i risultati estesi.

Mi occorre fare osservare che, come al solito in Germania, il Claus non fa menzione dei lavori pubblicati sul cimene in Italia e nemmeno accenna al dubbio che io ho messo in campo intorno all'esistenza di *due* solfacidi del cimene (1)

Padova, maggio 1880.

(1) V. un'analoga osservazione nella mia nota ultima sui cumofenoli.
P. S.

Sopra un nuovo fenol, il paraetilmetilfenol:

Nota preliminare del Dr. G. MAZZARA.

Lo scopo di questa comunicazione è di descrivere il fenol che si ottiene fondendo il sale potassico dell'acido paraetilmetilbenzolsolforico con potassa.

Il paraetiltoluene impiegato per tali ricerche venne preparato col processo descritto da Jannasche e Dickmann, facendo agire cioè il sodio sopra un miscuglio di parabromotoluene puro e joduro etilico. Il rendimento che si ottiene è assai scarso. Ho potuto disporre solamente di gr. 17 di idrocarburo bollente a 162°. Questo idrocarburo è stato trasformato in solfoacido, trattandolo con il doppio peso di un miscuglio di acido solforico ordinario e di acido solforico di Nordhausen. Dopo di aver versato a poco a poco l'idrocarburo nell'acido ho scaldato parecchie ore a bagno maria. Coll'aggiunta di acqua si è separato circa un grammo di olio non attaccato il quale è stato separato dalla soluzione per mezzo di un imbuto a chiavetta. La soluzione è stata trattata dapprima con calce spenta ed indi neutralizzata con carbonato baritico. Il sale baritico separato per filtrazione dal solfato calcico e baritico è stato trasformato in sale potassico precipitandolo con una soluzione di carbonato potassico.

Il paraetilmetilbenzolsolfato potassico portato a secco è stato fuso con il doppio peso di idrato potassico. Ho protratto il riscaldamento sino ad ottenere una massa omogenea allo stato oleoso che in principio della fusione galleggia sull'eccesso di potassa. Dopo raffreddamento la massa fusa è stata sciolta in acqua; e la soluzione acidificata con acido idroclorico è stata agitata parecchie volte con etere. L'estratto etereo distillato a bagno maria lascia un residuo oleoso contenente dell'acqua, la quale si elimina distillandolo a bagno d'olio e spingendo il riscaldamento fino a che incomincia a distillare il fenol, che allora si distilla a fuoco nudo. Il prodotto della distillazione che passa da 210 a 215° e pesa gr. 4 circa, dopo parecchie rettificazioni costituisce un liquido incoloro oleoso, di odore di fenol, bollente costantemente a 215°. Raffreddato con sale e neve non si solidifica. Esposto all'aria dopo un certo tempo acquista una tinta leggermente rossastra. È pochissimo solubile nell'acqua e comunica a questa la proprietà di colorarsi leggermente in azzuro coll'aggiunta di qualche goccia di cloruro ferrico.

All' analisi ha dato dei risultati che conducono alla formola $C_6H_3.CH_3.C_2H_5.OH$.

Infatti gr.0,3692 di sostanza riscaldati con ossido di rame diedero: gr.1,0660 di CO_2 e gr.0,2784 di H_2O, vale a dire in rapporti centesimali:

Carbonio	78,76
Idrogeno	8,36

La teoria per la sopradescritta formola richiede:

Carbonio	79,41
Idrogeno	8,82 %

Ho voluto pubblicare questi risultati tanto per prender nota, mi riserbo però di preparare in maggior quantità questo fenol per istudiarne i derivati, e di estendere le mie ricerche a quelli isomeri partendo dalle orto e meta etilmetilbenzine.

Istituto Tecnico di Bari, giugno 1880.

Sugli ippurati di isobutile e di butile normale;

di G. CAMPANI e D. BIZZARRI

Gli eteri dell' acido ippurico finora descritti son quelli di etile, (1) di metile, (2) di isoamile, (3) e di benzile. (4) A questi possono aggiungersi qnelli di butile che abbiamo ottenuto nel modo seguente.

Ippurato di isobutile.

Pesi equimolecolari di ioduro di isobutile rettificato e di ippurato di argento cristallizzato furon mescolati con alquanto alcool isobutilico, indispensabile per dare liquidità alla massa solida voluminosa pel sale di argento. Si scaldò in apparecchio a ricadere a 115°-125°: la eterificazione è lenta, quindi prolungammo il riscaldamento per circa 14 ore. Dopo raffreddamento, fu filtrato ed evaporato il liquido

(1) Stenhouse. Annalen der Pharmacie. T. XXXI, 1839.
(2) Iacquemin e Schlagdenhauffen. Comptes Rendus. T. 45, 1857.
(3) G. Campani. Gazzetta Chimica Italiana. Vol. VIII. 1878
(4) Guareschi e Del Zanna. Atti del R. Istituto veneto di scienze ecc. v. VI, Serie V.

a bagno maria: il residuo, fortemente colorato, fu digerito con alcool assoluto e carbone animale, a circa 60°. Il filtrato, per evaporazione prima a bagno maria, poscia nel vuoto della macchina pneumatica, ha fornito un residuo che cristallizzò dopo molto tempo in essiccatore a cloruro di calcio. La massa, lievemente colorata in giallo, può purificarsi per ulteriori cristallizzazioni in alcool ed etere.

L'analisi elementare dette i risultati che appresso:

I. Gr. 0,3058 di sostanza, disseccata nel vuoto su cloruro di calcio, bruciati con ossido di rame, hanno dato gr. 0,7341 CO_2 e gr. 0,1984 H_2O.

II. Gr. 0,2791 bruciati come sopra hanno dato gr. 0,6753 CO_2 e gr. 0,1898 H_2O.

III. Gr. 0,5317 di sostanza decomposta con calce sodata hanno dato gr. 0,4988 di $PtCh_4,2NH_4Ch$ che lasciarono per calcinazione gr. 0,2201 di platino.

Da questi dati si calcola su 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $C_{12}H_{17}NO_3$
	I.	II.	III.	
Carbonio	65,464	65,981	»	66,382
Idrogeno	7,208	7,555	»	7,234
Azoto	»	»	5,881	5,957
Ossigeno	»	»	»	20,427
				100,000

quindi, secondo la costituzione ammessa pei generatori, questo etere può rappresentarsi con la formola

$$\begin{array}{l} CH_2AzH.—CO—C_6H_5 \\ | \\ CO.O — CH_2—CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \end{array}$$

L'ippurato d' isobutile si presenta in minuti cristalli prismatici a base romba, trasparenti, che offrono iridescenza al microscopio a luce polarizzata, di sapore amaro e persistente, di odore grato di anice, insolubili in acqua, solubili in alcool, etere, benzolo e cloroformio, dai quali liquidi e più specialmente dall'etere e benzolo può aversi per evaporazione in prismi incolori. Fonde tra + 45° e 46° in liquido incoloro perfettamente omogeneo che si mantiene fuso ancor fino a + 38.° Subisce facilmente la saponificazione; è decomponibile all'aria umida, dimodochè dopo tre o quattro mesi parte dell'etere si risolve in acido ed alcool.

Ippurato di butile normale.

Per ottenerlo preparammo dapprima l'alcool butilico normale, seguendo il procedimento dettato da Lieben e Rossi; (1) ci procurammo così circa 30 gr. di alcool butilico grezzo, che trasformammo in ioduro por mezzo di una soluzione di acido ioridrico a 63° Baumè. Ottenemmo per tal guisa 45 gr. di joduro bollente a circa + 127°. Questo joduro butilico fu trattato nel modo consueto con una quantità equimolecolare di ippurato di argento, dando liquidità alla massa con la minore quantità possibile di alcool isobutilico, non potendo disporre di quello normale.

Il residuo proveniente dal trattamento con alcool e carbone animale non cristallizzò nel vuoto che dopo moltissimo tempo: si ebbero ancora voluminosi ed incolori cristalli tenendo lungamente la massa in miscuglio frigorifero. Per successive cristallizzazioni dall'alcool ed etere, e lungo soggiorno in essiccatori a cloruro di calcio, si possono avere cristalli incolori, segnatamente stendendo la materia in larga superficie.

L'analisi elementare dette i resultati seguenti:

I. Gr. 0,336 di sostanza, essiccati nel vuoto su cloruro di calcio, bruciati con ossido di rame hanno dato gr. 0,813 CO_2 e gr. 0,234 H_2O.

II. Gr. 0,2372 di sostanza, bruciati come sopra hanno dato gr. 0,5774 CO_2 e gr. 0,1670 H_2O.

III. Gr. 0,4555 di sostanza decomposta con calce sodata hanno dato gr. 0,4155 $PtCh_4,2NH_4Ch$, che hanno lasciato per calcinazione gr. 0,181 di platino.

Da questi dati si calcola su 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $C_{13}H_{17}NO_3$
	I.	II.	III.	
Carbonio	65,983	66,381	»	66,382
Idrogeno	7,787	7,821	»	7,234
Azoto	»	»	5,718	5,957
Ossigeno	»	»	»	20,427
				100,000

quindi la formola $\begin{array}{l} CH_2 \cdot AzH - CO - C_6H_5 \\ | \\ CO.O.CH_2CH_2CH_2CH_3 \end{array}$

(1) Lieben e Rossi. Sull'alcool butilico normale. Gaz. Ch. Ital. Vol. I. 1871.

L'ippurato di butile normale cristallizza molto più difficilmente del suo isomero, e si presenta in prismi a base quadratica aventi molta tendenza ad aggrupparrsi in masse raggiate;anco questi cristalli offrono iridiscenza al microscopio a luce polarizzata. È di sapore fortemente amaro, di odore di anice ma più delicato del precedente. È insolubile in acqua, solubile in alcool, etere, cloroformio e benzolo: può aversi nettamente cristallizzato dall'etere e cloroformio, mentre cristallizza difficilmente dal benzolo, al contrario del precedente. Fonde tra + 40.° e 41° in liquido incolore, omogeneo, che rimane liquido anco fino a temperatura ordinaria, non ricristallizzando che dopo molto tempo. Con la potassa si saponifica. È assai meno alterabile del precedente all'aria umida.

Per ben assicurarci della sua costituzione, lo abbiamo scaldato in tubo chiuso a + 100° per 4 ore con soluzione concentrata di potassa; constatammo la produzione dell' ippurato di potassio; quindi il liquido filtrato e neutralizzato con acido acetico fu distillato: ossidammo il prodotto con bicromatico di potassio ed acido solforico. La frazione distillata a + 160° fu neutralizzata con idrato di calcio, e lasciata spontaneamente cristallizzare. Il residuo esaminato al microscopio si presentò in laminette e non in aghetti prismatici lunghi come avviene con l'isobutirato di calcio.

Stando i punti di fusione degli eteri ippurici nel seguente modo:

Ippurato	di metile	fonde	+ 80,°5
—	di etile	—	+ 60°,5
—	di isobutile	—	+ 45°,5
—	di butile	—	+ 40°,5
—	di isoamile	—	+ 27°,5

si ha una nuova conferma dell'osservazione fatta da uno di noi che cioè negli eteri solidi di molti acidi organici a radicali di alcoli della serie grassa, abbassa il punto di fusione a misura che a comporli entrino i successivi radicali della serie, ossia a misura che aumenta la complicazione molecolare. L'ippurato di benzile, che fonde a + 85°,-86°, non può essere compreso in questa considerazione, appartenendo il suo radicale alcoolico alla serie aromatica.

Siena. Laboratorio Chimico della R^a. Università.

Ricerche sulle macchie sanguigne:

Del Dottor DIOSCORIDE VITALI.

La seguente nota può considerarsi come seguito ad un'altra già da me pubblicata in questo Giornale (1). In questa io ho dimostrato, come il liquido reattivo dello Schönbein non possa impiegarsi con sicurezza nella ricerca del sangue, come venne proposto dal Van-Deen, dal Fleury e dal Prof. Puglia, a meno che non si usino alcune cautele, onde evitare equivoci, che in certe circostanze potrebbero riuscire fatali. Dimostrai infatti, che tutte le sostanze che agiscono come ossidanti diretti, o indiretti (e molte ne enumerai, alcune delle quali capaci di simulare nelle apparenze le macchie sanguigne) producono la medesima tinta su quel reattivo, a cui dà origine il sangue. Suggerii alcuni criteri, seguendo i quali si poteva impartire al medesimo un valore incontestabile e quasi assoluto, non che i mezzi di renderlo più sicuro e sensibile al punto da potere con esso scoprire una centomilamilionesima parte $\frac{1}{100,000,000,000}$ di sangue disseccato e una quantità ancor più piccola di emoglobina. Ho anche accennato ad un fatto da me per la prima volta osservato, che cioè la resina di guaiaco quando precipita dalla sua soluzione alcoolica in presenza di uno sciolto acquoso di sangue trascina con se tutta l'emoglobina, di modo che mentre il precipitato dà la reazione col liquido di Schönbein, la soluzione filtrata invece non la presenta in modo assoluto, dalla quale circostanza può trarsi vantaggio per isolare la materia colorante sanguigna da altre materie estranee, alle quali fosse commista e atte ad impedire la reazione o a produrre equivoco.

Ma la resina di guaiaco, quando precipita nelle anzidette condizioni trovasi in uno stato di tale divisione che riesce cosa difficilissima il poterla separare dal liquido, in cui nuota, per decantazione, o filtrazione ciò che è causa per cui non è sempre possibile l'utilizzare la proprietà di cui è fornita questa resina di seco trascinare in totalità la materia colorante saguigna. Si fu appunto nello sperimentare diversi mezzi per raggiungere questa separazione che ebbi occasione di

(1) Caz. ch. ital. t. X, p. 213. Osservazioni e e ricerche sulle macchie sanguigne del Dr. D. Vitali.

osservare i fatti che formano soggetto di questa seconda nota; fatti che a parer mio contribuiscono a rendere vieppiù prezioso il reattivo Schönbein col somministrare nuovi mezzi per maggiormente distinguere il sangue dalle altre sostanze capaci anch'esse di produrre sulla resina di guaiaco il medesimo fenomeno della colorazione azzurra.

Essendo la resina di guaiaco solubile in alcuni liquidi non miscibili all'acqua ricorsi a questi nella speranza che essi colla resina potessero sciogliere anche l'emoglobina ad essa adesa o combinata. Dibattei innanzi tutto entro tubo d'assaggio di conveniente capacità con etere uno sciolto acquoso diluitissimo di sangue, al quale avevo aggiunto alcune goccie di tintura alcoolica di resina di guaiaco. Dopo conveniente riposo formaronsi i due soliti strati, l'uno superiore etereo e l'altro sottostante acquoso. Il primo dopo qualche tempo prese una tinta violacea, il secondo invece azzurra: le quali colorazioni si fecero più pronunciate in seguito a ripetuto dibattimento del miscuglio. Dopo alcune ore però scomparvero amendue, prima la violacea dello strato etereo e poi l' azzurra dello strato acquoso. L' etere adunque insieme alla resina scioglie anche l' emoglobina: inoltre colora in presenza di quest' ultima la resina di guaiaco come fa l' essenza di trementina e dippiù scioglie la resina ossidata tingendosi esso stesso in violaceo.

Evaporando lo sciolto etereo, la tinta violacea si fa più intensa; ma il residuo dell'evaporazione è azzurro: l'aggiunta dell'essenza di trementina giova a rendere più bella la colorazione.

Anche l' alcool amilico dibattuto con una soluzione sanguigna resa torbiccia mediante aggiunta di alcune goccie di tintura di resina di guaiaco esporta dalla medesima insieme alla resina l'emoglobina, però in proporzione maggiore che non fa l' etere: ma non colorasi come quest' ultimo quando operisi a freddo: la soluzione amilica di emoglobina e di resina si tinge invece in violaceo quando venga riscaldata, senza bisogno di ricorrere all'essenza di trementina. Evaporata lascia un residuo azzurro che per ulteriore riscaldamento diviene verde azzurro e poi giallastro; ma ripiglia il primitivo colore aggiungendo essenza di trementina e riscaldando di nuovo. Il cloroformio dal miscuglio torbiccio di soluzione acquosa di sangue e di resina di guaiaco toglie anch'esso resina ed emoglobina, ma in quantità molto più piccola: la soluzione cloroformica mantiensi a freddo affatto incolora; ma evaporata a lieve calore forma attorno alla capsoletta dei cerchetti azzurri mentre essa colorasi in violaceo; il residuo dell'evaporazione è dapprima azzurro, poi per ulteriore riscal-

damento si fa verdastro e poi giallo per addivenire ancora azzurro quando si riscaldi con essenza di trementina.

La benzina e il solfuro di carbonio estraggono anch'essi dall'anzidetto miscuglio, resina ed emoglobina, ma in proporzione ancor più piccola che non facciano l'etere ed il cloroformio; inoltre le soluzioni mantengonsi incolore tanto a freddo che a caldo; tingonsi però in azzurro riscaldandole ed evaporandole in presenza di essenza di trementina.

Resta per tuttociò provato che dai liquidi acquosi contenenti il precipitato misto di emoglobina e di resina di guaiaco si può esportare l'emoglobina ricorrendo ad alcuni liquidi non miscibili all'acqua. Ma il passaggio dell'emoglobina a questi liquidi è desso dovuto alla sua solubilità o piuttosto alla solubilità di qualche composto che possa essersi formato fra la materia colorante sanguigna e la resina di guaiaco?

Quando si dovesse credere a quanto dicono gli autori circa la solubilità dell'emoglobina, non potrebbe sorgere dubbio circa la verità della seconda delle due supposizioni: infatti è generalmente ammesso che l'emoglobina è insolubile nell'alcool assoluto, nell'etere, nel cloroformio, nell'alcool amilico, nel solfuro di carbonio, nella benzina e nelle essenze; ma il reattivo di Schönbein ha potuto convincermi dell'inesattezza di questa affermazione. E per verità, avendo fatto bollire dei pezzettini di tela macchiati da stampe di sangue in alcool assoluto, etere, cloroformio, alcool amilico, solfuro di carbonio e benzina, ho ottenuto delle soluzioni limpidissime, alcune delle quali (quelle preparate con alcool assoluto ed amilico) riscaldate assieme ad un pò di essenza di trementina e di tintura di resina di guaiaco assunsero una magnifica colorazione violacea; ed altre (l'eterea, la benzinica, cloroformica e solfo carbonica) evaporate, lasciano un residuo, che col liquido Schönbein colorasi in azzurro. Epperò rimane ancora il dubbio circa la formazione di un composto di emoglobina e di resina di guaiaco.

Tuttavia esperienze di confronto da me istituite, appoggiandomi al criterio dell'intensità della reazione, mi hanno convinto che l'emoglobina si discioglie in quantità maggiore quand'è impegnata colla resina di guaiaco, di quello che quando è sola. Ciò però a parer mio non costituisce ancora una prova certa a favore di una supposta combinazione fra queste due sostanze; poichè la maggiore solubilità dell'emoglobina in presenza della resina di guaiaco nei detti veicoli potrebbe ricevere sufficiente spiegazione dal fatto dello stato di massima divisione in cui trovasi la resina e quindi anche

l'emoglobina, quando la sua soluzione alcoolica precipita nei liquidi acquosi contenenti in soluzione del sangue.

Chiuderò questa breve nota con due altre osservazioni esse pure riguardanti questo reattivo che, dopo quanto ho esposto in questa e nell'altra mia nota, credo meriti di esser preso in considerazione anche nelle ricerche chimico-legali sopra le macchie sanguigne.

È noto come il sangue venga annoverato fra i liquidi dell'animale economia più facilmente alterabili. Ora ho potuto constatare che il reattivo Schönbein vale a scoprirlo anche in soluzioni acquose abbandonate alla spontanea decomposizione.

Infatti una soluzione diluita di sangue venne da me lasciata a se in presenza dell'aria per circa due mesi: l'intorbidamento, la comparsa di muffe e la tinta fattasi sbiadita furono per me segni evidenti di patita alterazione. Ciò non ostante alcune goccie agitate col reattivo si colorirono in azzurro che mediante il calore divenne tanto intenso come la soluzione fosse stata recente. Questa circostanza concorre anch'essa a rendere prezioso il liquido Schönbein.

Ho detto nella precedente nota, che quando il sangue, per una ragione qualunque trovasi allo stato di insolubilità, i principii albuminoidi in esso contenuti e quindi anche l'emoglobina si possono rendere solubili ricorrendo all'uso di soluzioni diluite di potassa caustica, nelle quali si può rendere manifesta la presenza della materia colorante sanguigna col mezzo del reattivo Schönbein.

La soluzione alcalina infatti resa debolmente acida con acido acetico si colora in azzurro per l'aggiunta del reattivo e con prontezza maggiore quando si aiuti la reazione col calore. Or bene l'idrossido di potassio deve essere privo assolutamente di nitriti, in caso contrario si correrebbe il rischio di attribuire la colorazione azzurra alla presenza di sangue, quando invece sarebbe dovuta all'azione ossidante sull'acido nitroso, o meglio dei suoi prodotti di metamorfosi in presenza dell'acqua, dell'acido nitrico cioè e del biossido d'azoto. Richiamo l'attenzione sopra questo punto perchè possa evitarsi un equivoco, del quale un consimile venne preso recentemente dall'Ultzemann, che consigliò l'uso dell'acido cloridrico e della potassa caustica nella ricerca della bile nell'urina, attribuendo a questo reattivo la colorazione verde che prende l'urina biliosa, mentre ho potuto constatare che questo fenomeno cromatico non si presenta impiegando potassa pura e solo si manifesta coll'uso della potassa venale in cui ho riscontrato quantità sensibili di nitrati e di nitriti.

Sulla composizione delle ceneri, del tronco, delle foglie, e dei frutti dell'arancio, mandarino e melangolo della Sicilia:

Ricerche del Dr. LEONARDO RICCIARDI.

Riuscitomi difficile per la inoltrata stagione procurarmi aranci, mandarini e melangoli invasi dal Mythylapsis flavescens, o affetti dalla malattia della gomma, ho dovuto limitare per questo anno, le mie ricerche su piante, foglie e frutti sani, rimandando al prossimo anno le ulteriori ricerche.

E allora studierò se la malattia che oggi colpisce gli agrumi di questa fertile isola, sia dipendente dallo squilibrio delle sostanze minerali componenti le singole parti degli agrumi.

Nei seguenti quadri sono compresi i risultati ottenuti analizzando tronchi, foglie e frutti completamente sviluppati che mi procurai nel febbraio del corrente anno, dal giardino annesso a questo Regio Istituto Tecnico.

Distribuzione del lavoro e metodi seguiti nell'analisi.

1. Ricerche sulle proprietà fisiche e composizione chimica del terreno.

2. Ricerche sulla composizione chimica delle sostanze minerali del tronco, delle foglie e singole parti del frutto.

Le ceneri furono preparate colla massima cura, ed alla meno alta temperatura possibile. I risultati analitici indicano la composizione di dette ceneri, dedottane l'anidride carbonica, il carbone e le altre sostanze estranee.

ARANCIO (CITRUS AURANTIUM—LIN.)

Tronco — Composizione centesimale:

Acqua a + 100° C	19,08
Sostanze organiche	77,47
Sostanze minerali	3,45
	100,00

Ceneri — Composizione centesimale delle ceneri del tronco:

K_2O	9,49
Na_2O	0,23
CaO	46,57
MgO	18,96
Fe_2O_3	3,03
SO_3	4,33
Ph_2O_5	15,20
SiO_2	1,65
Cl	0,10
Materie indeterminate e perdite	0,44
	100,00

Foglie.

Cento foglie pesano grammi 100,00
Cento parti in peso di foglie dell'arancio contengono:

Acqua a + 100° C .	62,00
Sostanze organiche .	23,80
Sostanze minerali .	14,20
	100,00

Azoto in cento parti di foglie essiccate a 100° C: 1,987.

Composizione centesimale delle ceneri delle foglie:

K	
K_2O	16,24
Na_2O	2,86
CaO	49,75
MgO	14,93
Fe_2O_3	1,30
SO_3	4,98
Ph_2O_5	4,06
SiO_2	4,79
Materie indeterminate e perdite	1,09
	100,00

Frutti—Media di quaranta frutti.

Scorze . . .	gr. 20,00
Semi	» 1,50
Sugo	» 44,48
Mesocarpio (1) . .	» 29,85
	95,83

Composizione centesimale del frutto:

Scorze . . .	20,86
Semi . . .	1,57
Sugo . . .	46,42
Mesocarpio . . .	31,15
	100,00

Scorze — Composizione centesimale delle scorze dell'arancio:

Acqua a + 100° C .	77,00
Sostanze organiche .	18,51
Sostanze minerali .	4,49
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle scorze.

K_2O	28,80
Na_2O	8,47
CaO	40,99
MgO	13,36
SO_3	2,63
Ph_2O_5 con tracce di ferro .	4,10
SiO_2	0,89
Materie indeterminate e perdite	0,76
	100,00

(1) Chiamo mesocarpio quel tessuto bianco che si trova tra l'endocarpio ed il pericarpio dei frutti degli agrumi.

Semi—Composizione centesimale dei semi dell'arancio.

Acqua a + 100° C .	54,00
Sostanze organiche .	42,71
Sostanze minerali .	3,29
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri dei semi.

K_2O	34,87
Na_2O	1,49
CaO	21,10
MgO	5,07
Fe_2O_3	0,56
SO_3	2,21
Ph_2O_5	31,83
SiO_2	1,06
Cl	0,94
Materie indeterminate e perdite	0,87
	100,00

Sugo

Densità presa con la bilancia di Mohr 1,056 a 13° C.

Composizione centesimale del sugo dell'arancio:

Acqua a + 100° C .	88,57
Sostanze organiche .	10,81
Sostanze minerali .	0,62
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del sugo:

K_2O	62,23
Na_2O	2,09
CaO	10,96
MgO	5,31
SO_3.	2,17
SiO_2	1,40
Ph_2O_5 con tracce di ferro .	14,74
Materie indeterminate e perdite	1,10
	100,00

Mesocarpio—Composizione centesimale:

Acqua a + 100° C .	89,28
Sostanze organiche .	7,23
Sostanze minerali .	3,49
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del mesocarpio:

K_2O	16,73
Na_2O	2,68
CaO	43,86
MgO	12,08
Fe_2O_3	0,89
SO_3	3,31
Ph_2O_5	18,19
SiO_2	0,59
Materie indeterminate e perdite	1,67
	100,00

MANDARINO (CITRUS DELICIOSA TEN:)

Tronco—Composizione centesimale del tronco del mandarino:

Acqua a + 100° C .	17,21
Sostanze organiche .	76,45
Sostanze minerali .	6,34
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del tronco:

K_2O	9,73
Na_2O	2,40
CaO	49,13
MgO	9,29
Fe_2O_3	1,32
SO_3	10,39
Ph_2O_5	15,60
SiO_2	1,52
Materie indeterminate e perdita	0,62
	100,00

Foglie.

Cento foglie pesano grammi. 21,50

Cento parti di foglie di mandarino contengono:

Acqua a + 100° C. .	62,79
Sostanze organiche .	22,37
Sostanze minerali .	14,84
	100,00

Azoto in cento parti di foglie, essiccate a 100° C: 2,019

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle foglie:

K_2O	16,68
Na_2O	3.81
CaO	48,84
MgO	13,98
SO_3	3,96
Ph_2O_5 con tracce di ferro .	9,67
SiO_2	1,79
Materie indeterminate e perdite	1,27
	100,00

Frutti—Peso medio di 40 frutti.

Scorze	gr.11,33
Semi	2,11
Sugo	32,40
Mesocarpio . .	10,62
	56,46

Composizione centesimale del frutto del mandarino:

Scorze	20,07
Semi	3,74
Sugo	57,38
Mesocarpio	18,81
	100,00

Scorze—Composizione centesimale delle scorze:

Acqua a + 100° C. .	73,55
Sostanze organiche .	22,11
Sostanze minerali .	4,34
	100,00

Ceneri—Composizione chimica delle ceneri delle scorze di mandarino:

K_2O	28,78
Na_2O	6,11
CaO	39,63
MgO.	13,14
SO_3	2,11
Ph_2O_5 con ferro	9,49
Materie indeterminate e perdite	0,74
	100,00

Semi—Composizione centesimale dei semi:

Acqua a + 100 C° .	59,39
Sostanze organiche .	37,93
Sostanze minerali .	2,68
	100,00

l'emoglobina, quando la sua suluzione alcoolica precipita nei liquidi acquosi contenenti in soluzione del sangue.

Chiuderò questa breve nota con due altre osservazioni esse pure riguardanti questo reattivo che, dopo quanto ho esposto in questa e nell'altra mia nota, credo meriti di esser preso in considerazione anche nelle ricerche chimico-legali sopra le macchie sanguigne.

È noto come il sangue venga annoverato fra i liquidi dell' animale economia più facilmente alterabili. Ora ho potuto constatare che il reattivo Schönbein vale a scoprirlo anche in soluzioni acquose abbandonate alla spontanea decomposizione.

Infatti una soluzione diluita di sangue venne da me lasciata a se in presenza dell'aria per circa due mesi: l'intorbidamento, la comparsa di muffe e la tinta fattasi sbiadita furono per me segni evidenti di patita alterazione. Ciò non ostante alcune goccie agitate col reattivo si colorirono in azzurro che mediante il calore divenne tanto intenso come la soluzione fosse stata recente. Questa circostanza concorre anch'essa a rendere prezioso il liquido Schönbein.

Ho detto nella precedente nota, che quando il sangue, per una ragione qualunque trovasi allo stato di insolubilità, i principii albuminoidi in esso contenuti e quindi anche l' emoglobina si possono rendere solubili ricorrendo all'uso di soluzioni diluite di potassa caustica, nelle quali si può rendere manifesta la presenza della materia colorante sanguigna col mezzo del reattivo Schönbein.

La soluzione alcalina infatti resa debolmente acida con acido acetico si colora in azzurro per l' aggiunta del reattivo e con prontezza maggiore quando si aiuti la reazione col calore. Or bene l' idrossido di potassio deve essere privo assolutamente di nitriti, in caso contrario si correrebbe il rischio di attribuire la colorazione azzurra alla presenza di sangue, quando invece sarebbe dovuta all' azione ossidante sull'acido nitroso, o meglio dei suoi prodotti di metamorfosi in presenza dell' acqua, dell' acido nitrico cioè e del biossido d'azoto. Richiamo l'attenzione sopra questo punto perchè possa evitarsi un equivoco, del quale un consimile venne preso recentemente dall'Ultzemann, che consigliò l'uso dell'acido cloridrico e della potassa caustica nella ricerca della bile nell'urina, attribuendo a questo reattivo la colorazione verde che prende l' urina biliosa, mentre ho potuto constatare che questo fenomeno cromatico non si presenta impiegando potassa pura e solo si manifesta coll' uso della potassa venale in cui ho riscontrato quantità sensibili di nitrati e di nitriti.

Sulla composizione delle ceneri, del tronco, delle foglie, e dei frutti dell'arancio, mandarino e melangolo della Sicilia;

Ricerche del Dr. LEONARDO RICCIARDI.

Riuscitomi difficile per la inoltrata stagione procurarmi aranci, mandarini e melangoli invasi dal Mythylapsis flavescens, o affetti dalla malattia della gomma, ho dovuto limitare per questo anno, le mie ricerche su piante, foglie e frutti sani, rimandando al prossimo anno le ulteriori ricerche.

E allora studierò se la malattia che oggi colpisce gli agrumi di questa fertile isola, sia dipendente dallo squilibrio delle sostanze minerali componenti le singole parti degli agrumi.

Nei seguenti quadri sono compresi i risultati ottenuti analizzando tronchi, foglie e frutti completamente sviluppati che mi procurai nel febbraio del corrente anno, dal giardino annesso a questo Regio Istituto Tecnico.

Distribuzione del lavoro e metodi seguiti nell'analisi.

1. Ricerche sulle proprietà fisiche e composizione chimica del terreno.

2. Ricerche sulla composizione chimica delle sostanze minerali del tronco, delle foglie e singole parti del frutto.

Le ceneri furono preparate colla massima cura, ed alla meno alta temperatura possibile. I risultati analitici indicano la composizione di dette ceneri, dedottane l'anidride carbonica, il carbone e le altre sostanze estranee.

ARANCIO (CITRUS AURANTIUM—LIN.)

Tronco — Composizione centesimale:

Acqua a + 100° C	19,08
Sostanze organiche	77,47
Sostanze minerali	3,45
	100,00

Ceneri — Composizione centesimale delle ceneri del tronco:

K_2O	9,49
Na_2O	0,23
CaO	46,57
MgO	18,96
Fe_2O_3	3,03
SO_3	4,33
Ph_2O_5	15,20
SiO_2	1,65
Cl	0,10
Materie indeterminate e perdite	0,44
	100,00

Foglie.

Cento foglie pesano grammi 100,00
Cento parti in peso di foglie dell'arancio contengono:

Acqua a + 100° C .	62,00
Sostanze organiche .	23,80
Sostanze minerali .	14,20
	100,00

Azoto in cento parti di foglie essiccate a 100° C: 1,987.

Composizione centesimale delle ceneri delle foglie:

K	
K_2O	16,24
Na_2O	2,86
CaO	49,75
MgO	14,93
Fe_2O_3	1,30
SO_3	4,98
Ph_2O_5	4,06
SiO_2	4,79
Materie indeterminate e perdite	1,09
	100,00

Frutti—Media di quaranta frutti.

Scorze . . .	gr. 20,00
Semi	» 1,50
Sugo	» 44,48
Mesocarpio (1) . .	» 29,85
	95,83

Composizione centesimale del frutto:

Scorze . . .	20,86
Semi . . .	1,57
Sugo . . .	46,42
Mesocarpio . . .	31,15
	100,00

Scorze — Composizione centesimale delle scorze dell'arancio:

Acqua a + 100° C .	77,00
Sostanze organiche .	18,51
Sostanze minerali .	4,49
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle scorze.

K_2O	28,80
Na_2O	8,47
CaO	40,99
MgO	13,36
SO_3	2,63
Ph_2O_5 con tracce di ferro .	4,10
SiO_2	0,89
Materie indeterminate e perdite	0,76
	100,00

(1) Chiamo mesocarpio quel tessuto bianco che si trova tra l'endocarpio ed il pericarpio dei frutti degli agrumi.

Semi—Composizione centesimale dei semi dell'arancio.

Acqua a + 100° C .	54,00
Sostanze organiche .	42,71
Sostanze minerali .	3,29
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri dei semi.

K_2O	34,87
Na_2O	1,49
CaO	21,10
MgO	5,07
Fe_2O_3	0,56
SO_3	2,21
Ph_2O_5	31,83
SiO_2	1,06
Cl	0,94
Materie indeterminate e perdite	0,87
	100,00

Sugo

Densità presa con la bilancia di Mohr 1,056 a 13° C.

Composizione centesimale del sugo dell'arancio:

Acqua a + 100° C .	88,57
Sostanze organiche .	10,81
Sostanze minerali .	0,62
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del sugo:

K_2O	62,23
Na_2O	2,09
CaO	10,96
MgO	5,31
SO_3.	2,17
SiO_2	1,40
Ph_2O_5 con tracce di ferro .	14,74
Materie indeterminate e perdite	1,10
	100,00

Mesocarpio—Composizione centesimale:

Acqua a + 100° C .	89,28
Sostanze organiche .	7,23
Sostanze minerali .	3,49
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del mesocarpio:

K_2O	16,73
Na_2O	2,68
CaO	43,86
MgO	12,08
Fe_2O_3	0,89
SO_3	3,31
Ph_2O_5	18,19
SiO_2	0,59
Materie indeterminate e perdite	1,67
	100,00

MANDARINO (CITRUS DELICIOSA TEN:)

Tronco—Composizione centesimale del tronco del mandarino:

Acqua a + 100° C .	17,21
Sostanze organiche .	76,45
Sostanze minerali .	6,34
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del tronco:

K_2O	9,73
Na_2O	2,40
CaO	49,13
MgO	9,29
Fe_2O_3	1,32
SO_3	10,39
Ph_2O_5	15,60
SiO_2	1,52
Materie indeterminate e perdita	0,62
	100,00

Foglie.

Cento foglie pesano grammi. 21,50

Cento parti di foglie di mandarino contengono:

Acqua a + 100° C. .	62,79
Sostanze organiche .	22,37
Sostanze minerali .	14,84
	100,00

Azoto in cento parti di foglie, essiccate a 100° C: 2,019

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle foglie:

K_2O	16,68
Na_2O	3.81
CaO	48,84
MgO	13,98
SO_3	3,96
Ph_2O_5 con tracce di ferro .	9,67
SiO_2	1,79
Materie indeterminate e perdite	1,27
	100,00

Frutti—Peso medio di 40 frutti.

Scorze . . .	gr.11,33
Semi	2,11
Sugo	32,40
Mesocarpio . .	10,62
	56,46

Composizione centesimale del frutto del mandarino:

Scorze	20,07
Semi	3,74
Sugo	57,38
Mesocarpio	18,81
	100,00

Scorze—Composizione centesimale delle scorze:

Acqua a + 100° C. .	73,55
Sostanze organiche .	22,11
Sostanze minerali .	4,34
	100,00

Ceneri—Composizione chimica delle ceneri delle scorze di mandarino:

K_2O	28,78
Na_2O	6,11
CaO	39,63
MgO.	13,14
SO_3	2,11
Ph_2O_5 con ferro	9,49
Materie indeterminate e perdite	0,74
	100,00

Semi—Composizione centesimale dei semi:

Acqua a + 100 C° .	59,39
Sostanze organiche .	37,93
Sostanze minerali .	2,68
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri dei semi.

K_2O	38,03
Na_2O	1,05
CaO	12,12
MgO	11,42
SO^3	6,46
Ph_2O_5 con ferro . . .	29,93
SiO_2	0,94
Materie indeterminate e perdite	0,85
	100,00

Sugo.

Densità presa con la bilancia di Mohr a + 12° C: 1,061.

Composizione centesimale del sugo di mandarino.

Acqua a + 100° C .	87,91
Sostanze organiche .	11,60
Sostanze minerali .	0,49
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del sugo:

K_2O	47,68
Na_2O	1,87
CaO	11,69
MgO	8,74
SO_3	9,76
Ph_2O_5 e ferro	18.19
SiO_2	1,51
Materie indeterminate e perdite	0,56
	100,00

Mesocarpio—Composizione centesimale:

Acqua a + 100° C .	85,80
Sostanze organiche .	10,85
Sostanze minerali .	3,35
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del mesocarpio:

K_2O	25,86
Na_2O	4,46
CaO	26,25
MgO	5,60
SO_3	7,33
SiO_2	0,47
Ph_2O_5 con ferro	29,10
Materie indeterminate e perdite	0,83
	100,00

MELANGOLO. (CITRUS BIGARADIA)

Tronco—Composizione centesimale del tronco del melangolo:

Acqua a + 100° C .	22,38
Sostanze organiche .	71,75
Sostanze minerali .	5,87
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del tronco:

K_2O	11,64
Na_2O	2,84
CaO	52,84
MgO	8,83
Fe_2O_3	1,52
SO_3	5,69
Ph_2O_5	14,45
SiO_2	1,42
Cl	0,34
Materie inderterminate e perdite	0,43
	100,00

Foglie—Cento parti di foglie contengono:

Acqua a + 100°C .	63,63
Sostanze organiche .	21,48
Sostanze minerali .	14,89
	100,00

Azoto in cento parti di foglie essiccate a 100° C. 2,101

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle foglie:

K_2O	14,76
Na_2O	3,64
CaO	47,69
MgO	16,80
SO_3	4,57
Ph_2O_5 con ferro . . .	7,65
SiO_2	3,83
Materie indeterminate e perdite	1,06
	100,00

Frutti

Media di 40 frutti:

Scorze grammi . .	29,87
Semi	5,40
Sugo	45,53
Mesocarpio . . .	45,00
	125,80

Composizione centesimale del frutto:

Scorze . . .	23,75
Semi	4,30
Sugo	36,18
Mesocarpio . . .	35,77
	100,00

Scorze—Composizione centesimale delle scorze del melangolo:

Acqua a + 100°C .	72,10
Sostanze organiche .	22,21
Sostanze minerali .	5,69
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle scorze:

K_2O	26,94
Na_2O	7,57
CaO	42,84
MgO	14,67
SO_3	2,13
Ph_2O_5 con ferro . . .	4,08
SiO_2	1.08
Materie indeterminate e perdite .	0,69
	100,00

Semi—Composizione centesimale dei semi:

Acqua a + 100°C .	48,35
Sostanze organiche .	49,12
Sostanze minerali .	2,53
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del melangolo:

K_2O	37,52
Na_2O	2,06
CaO	20,68
MgO	7,53
SO_3	5,08
Ph_2O_5 con ferro . . .	25,16
SiO_2	1,64
Materie indeterminate e perdite .	0,33
	100,00

Ceneri -- Composizione centesimale delle ceneri del tronco:

K_2O	9,49
Na_2O	0,23
CaO	46,57
MgO	18,96
Fe_2O_3	3,03
SO_3	4,33
Ph_2O_5	15,20
SiO_2	1,65
Cl	0,10
Materie indeterminate e perdite	0,44
	100,00

Foglie.

Cento foglie pesano grammi 100,00
Cento parti in peso di foglie dell'arancio contengono :

Acqua a + 100° C .	62,00
Sostanze organiche .	23,80
Sostanze minerali .	14,20
	100,00

Azoto in cento parti di foglie essiccate a 100° C: 1,987.

Composizione centesimale delle ceneri delle foglie:

K	
K_2O	16,24
Na_2O	2,86
CaO	49,75
MgO	14,93
Fe_2O_3	1,30
SO_3	4,98
Ph_2O_5	4,06
SiO_2	4,79
Materie indeterminate e perdite	1,09
	100,00

Frutti—Media di quaranta frutti.

Scorze . . .	gr. 20,00
Semi	» 1,50
Sugo	» 44,48
Mesocarpio (1) . .	» 29,85
	95,83

Composizione centesimale del frutto:

Scorze . . .	20,86
Semi . . .	1,57
Sugo . . .	46,42
Mesocarpio . . .	31,15
	100,00

Scorze — Composizione centesimale delle scorze dell'arancio:

Acqua a + 100° C .	77,00
Sostanze organiche .	18,51
Sostanze minerali .	4,49
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle scorze.

K_2O	28,80
Na_2O	8,47
CaO	40,99
MgO	13,36
SO_3	2,63
Ph_2O_5 con tracce di ferro .	4,10
SiO_2	0,89
Materie indeterminate e perdite	0,76
	100,00

(1) Chiamo mesocarpio quel tessuto bianco che si trova tra l'endocarpio ed il pericarpio dei frutti degli agrumi.

Semi—Composizione centesimale dei semi dell'arancio.

Acqua a + 100° C .	54,00
Sostanze organiche .	42,71
Sostanze minerali .	3,29
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri dei semi.

K_2O	34,87
Na_2O	1,49
CaO	21,10
MgO	5,07
Fe_2O_3	0,56
SO_3	2,21
Ph_2O_5	31,83
SiO_2	1,06
Cl	0,94
Materie indeterminate e perdite	0,87
	100,00

Sugo

Densità presa con la bilancia di Mohr 1,056 a 13° C.

Composizione centesimale del sugo dell'arancio:

Acqua a + 100° C .	88,57
Sostanze organiche .	10,81
Sostanze minerali .	0,62
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del sugo:

K_2O	62,23
Na_2O	2,09
CaO	10,96
MgO	5,31
SO_3.	2,17
SiO_2	1,40
Ph_2O_5 con tracce di ferro .	14,74
Materie indeterminate e perdite	1,10
	100,00

Mesocarpio—Composizione centesimale:

Acqua a + 100° C .	89,28
Sostanze organiche .	7,23
Sostanze minerali .	3,49
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del mesocarpio:

K_2O	16,73
Na_2O	2,68
CaO	43,86
MgO	12,08
Fe_2O_3	0,89
SO_3	3,31
Ph_2O_5	18,19
SiO_2	0,59
Materie indeterminate e perdite	1,67
	100,00

MANDARINO (CITRUS DELICIOSA TEN:)

Tronco—Composizione centesimale del tronco del mandarino:

Acqua a + 100° C .	17,21
Sostanze organiche .	76,45
Sostanze minerali .	6,34
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del tronco:

K_2O	9,73
Na_2O	2,40
CaO	49,13
MgO	9,29
Fe_2O_3	1,32
SO_3	10,39
Ph_2O_5	15,60
SiO_2	1,52
Materie indeterminate e perdita	0,62
	100,00

Foglie.

Cento foglie pesano grammi. 21,50

Cento parti di foglie di mandarino contengono:

Acqua a + 100° C. .	62,79
Sostanze organiche .	22,37
Sostanze minerali .	14,84
	100,00

Azoto in cento parti di foglie, essiccate a 100° C: 2,019

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle foglie:

K_2O	16,68
Na_2O	3.81
CaO	48,84
MgO	13,98
SO_3	3,96
Ph_2O_5 con tracce di ferro .	9,67
SiO_2	1,79
Materie indeterminate e perdite	1,27
	100,00

Frutti—Peso medio di 40 frutti.

Scorze . . .	gr.11,33
Semi	2,11
Sugo	32,40
Mesocarpio . .	10,62
	56,46

Composizione centesimale del frutto del mandarino:

Scorze	20,07
Semi	3,74
Sugo	57,38
Mesocarpio	18,81
	100,00

Scorze—Composizione centesimale delle scorze:

Acqua a + 100° C. .	73,55
Sostanze organiche .	22,11
Sostanze minerali .	4,34
	100,00

Ceneri—Composizione chimica delle ceneri delle scorze di mandarino:

K_2O	28,78
Na_2O	6,11
CaO	39,63
MgO	13,14
SO_3	2,11
Ph_2O_5 con ferro	9,49
Materie indeterminate e perdite	0,74
	100,00

Semi—Composizione centesimale dei semi:

Acqua a + 100 C° .	59,39
Sostanze organiche .	37,93
Sostanze minerali .	2,68
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri dei semi.

K_2O	38,03
Na_2O	1,05
CaO	12,12
MgO	11,42
SO^3	6,46
Ph_2O_5 con ferro	29,93
SiO_2	0,94
Materie indeterminate e perdite	0,85
	100,00

Sugo.

Densità presa con la bilancia di Mohr a + 12° C: 1,061.

Composizione centesimale del sugo di mandarino.

Acqua a + 100° C .	87,91
Sostanze organiche .	11,60
Sostanze minerali .	0,49
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del sugo:

K_2O	47,68
Na_2O	1,87
CaO	11,69
MgO	8,74
SO_3	9,76
Ph_2O_5 e ferro	18.19
SiO_2	1,51
Materie indeterminate e perdite	0,56
	100,00

Mesocarpio—Composizione centesimale:

Acqua a + 100° C .	85,80
Sostanze organiche .	10,85
Sostanze minerali .	3,35
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del mesocarpio:

K_2O	25,86
Na_2O	4,46
CaO	26,25
MgO	5,60
SO_3	7,33
SiO_2	0,47
Ph_2O_5 con ferro	29,10
Materie indeterminate e perdite	0,83
	100,00

MELANGOLO. (CITRUS BIGARADIA)

Tronco—Composizione centesimale del tronco del melangolo:

Acqua a + 100° C	22,38
Sostanze organiche	71,75
Sostanze minerali	5,87
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del tronco:

K_2O	11,64
Na_2O	2,84
CaO	52,84
MgO	8,83
Fe_2O_3	1,52
SO_3	5,69
Ph_2O_5	14,45
SiO_2	1,42
Cl	0,34
Materie inderterminate e perdite	0,43
	100,00

Foglie—Cento parti di foglie contengono:

Acqua a + 100°C .	63,63
Sostanze organiche .	21,48
Sostanze minerali .	14,89
	100,00

Azoto in cento parti di foglie essiccate a 100° C. 2,101

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle foglie:

K_2O	14,76
Na_2O	3,64
CaO	47,69
MgO	16,80
SO_3	4,57
Ph_2O_5 con ferro . . .	7,65
SiO_2	3,83
Materie indeterminate e perdite	1,06
	100,00

Frutti

Media di 40 frutti:

Scorze grammi . .	29,87
Semi	5,40
Sugo	45,53
Mesocarpio . . .	45,00
	125,80

Composizione centesimale del frutto:

Scorze	23,75
Semi	4,30
Sugo	36,18
Mesocarpio	35,77
	100,00

Scorze—Composizione centesimale delle scorze del melangolo:

Acqua a + 100°C .	72,10
Sostanze organiche .	22,21
Sostanze minerali .	5,69
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle scorze:

K_2O	26,94
Na_2O	7,57
CaO	42,84
MgO	14,67
SO_3	2,13
Ph_2O_5 con ferro . . .	4,08
SiO_2	1.08
Materie indeterminate e perdite .	0,69
	100,00

Semi—Composizione centesimale dei semi:

Acqua a + 100°C .	48,35
Sostanze organiche .	49,12
Sostanze minerali .	2,53
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del melangolo:

K_2O	37,52
Na_2O	2,06
CaO	20,68
MgO	7,53
SO_3	5,08
Ph_2O_5 con ferro . . .	25,16
SiO_2	1,64
Materie indeterminate e perdite .	0,33
	100,00

Sugo.

Densità presa con la bilancia di Mohr a + 13° C=1,053

Composizione centesimale del sugo del melangolo:

Acqua a + 100°C .	88,46
Sostanze organiche .	10,99
Sostanze minerali .	0,55
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del sugo:

K_2O	51,67
Na_2O	3,13
CaO	9,82
MgO	6,64
SO_3	5,40
Ph_2O_5 con ferro	20,75
SiO_2	1,75
Materie indeterminate e perdite	0,84
	100,00

Mesocarpio—Composizione centesimale:

Acqua a+ 100°C . .	88,41
Sostanze organiche .	8,29
Sostanze minerali . .	3,30
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del mesocarpio:

K_2O	19,84
Na_2O	2,98
CaO	35,42
MgO	7,64
SO_3	5,80
Ph_2O_5 e ferro . . .	26,36
SiO_2	0,69
Materie indeterminate e perdite	1,27
	100,00

TERRENO.

Proprietà fisiche della terra del Giardino

del R. Istituto Tecnico di Catania.

Il sottosuolo di questo terreno è costituito dalla corrente vulcanica dell'eruzione dell'anno 1669.

Lo strato coltivabile è un terreno di trasporto artificiale, come è in tutti i dintorni del paese, nella parte superiore, tra il Nord e Nord-Est. In questo terreno furono coltivati sempre agrumi e veniva concimato tutti gli anni con stallatico, essendo questo il concime che ordinariamente viene adoperato dai Siciliani nella coltura dei giardini.

Le principali roccie che per la disaggregazione presero parte alla formazione del terreno coltivabile, sono le argille figuline che contengono pure ferro e manganese, il carbonato di calcio del pliocene, non che le sabbie quarzose dello alluvionale che forma la parte sottostante delle correnti laviche, ed il tutto mescolato con sabbia vulcanica.

Analisi meccanica:

Ciottoli e radici . . .	gr. 38,00
Ciottoli del diametro maggiore di quattro millimetri. . .	» 55,00
Sabbia grossolana . . .	252,00
Terra fina	655,00
	1000,00

Levigazione Masure:

Argilla . . .	75,25
Sabbia . . .	24,75
	100,00

Igroscopicità:

Facoltà igroscopica a + 18° C: 7,48 per cento.

Imbibizione:

Facoltà d'imbibizione: 75,00 per cento

Composizione chimica della terra fina:

Acqua a + 105° C . .	8,030
Sostanze organiche . .	27,932
Azoto	0,463
Parte insolubile nell'HCl diluito	61,390
CO_2	0,119
SiO_2	0,030
SO_3 . . . . . ,	0,017
Ph_2O_5 . : . . .	0,187
Cl	0,004
K_2O	0,019
Na_2O	0,008
CaO	0,509
MgO	0,178
Al_2O_3	0,855
Fe_2O_3 con traccie di manganese	0,768
	100,00

Composizione centesimale della parte solubile nell' HCl diluito:

SiO_2	1,37
SO_3	0,78
Ph_2O_5	9,56
Cl	0,18
K_2O	0,86
Na_2O	0,37
CaO	22,83
MgO	8,12
Al_2O_3	16,21
Fe_2O_3 con tracce di manganese	34,04
Perdita, compresi 5,43 di CO_2 .	5,68
	100,00

Ho poi intrapreso una serie di ricerche su limoni sani ed infetti, ed a suo tempo ne pubblicherò i risultati.

Laboratorio Chimico del R. Istituto Tecnico di Catania. Aprile 1880.

Sopra un nuovo cumofenol:

Comunicazione preliminare di M. FILETI.

Colla presente nota preliminare dò i risultati principali ai quali sono arrivato da questo studio, incominciato molto tempo addietro e non portato a termine per mancanza di materiale e di mezzi.

Il nuovo cumofenol l'ho preparato per l'azione dell'acido nitroso sulla cumidina ottenuta dall'acido amidocuminico; dalla sua costituzione si ricaverà dunque quella dell'acido nitrocuminico e di alcuni composti che da esso derivano.

È un liquido che bolle alla temperatura corretta di 213°,5-214°5 alla pressione ridotta di mm. 753,3; si solidifica in un miscuglio di sale e neve in cristalli fusibili a 8-10.°

Il suo etere metilico bolle alla temperatura corretta di 198-199° alla pressione ridotta di mm.751; l'ossidazione di questo non mi ha

dato ancora risultati soddisfacenti, riuscirà forse meglio l'ossidazione dell'etere etilico.

Dei tre cumofenoli possibili, due soltanto se ne conoscevano sin'ora, quello cioè di Paternò e Spica (1,4) fusibile a 61° e bollente a 226-227°,5, e quello di Spica (1,2) liquido, bollente a 218°5; il mio sarebbe dunque il terzo.

Colgo questa occasione per accennare anche che, nella distillazione dell'acido amidocuminico con barite, contemporaneamente alla cumidina si forma in piccola quantità una sostanza che cristallizza dall'alcool acquoso in laminette bianchissime, fusibili a 88-89°, e dotate di odore caratteristico e spiacevole. È insolubile negli acidi e contiene 10,88 % di azoto; la teoria vuole per la cumidina o per un suo isomero 10,37.

Sono già occupato nel proseguimento di questo lavoro.

Catania. Laboratorio di chimica della R. Università.

Sulla preparazione dell'acido canforico e dell'anidride canforica:

di PIETRO MAISSEN.

Si è sempre preparato l'acido canforico per l'azione diretta dell'acido nitrico più o meno concentrato sulla canfora, e secondo le indicazioni degli autori più autentici in materia, la rendita in acido canforico non si innalza al di là del 50 p. % della canfora impiegata.

Essendosi in questo laboratorio preparate grandi quantità di borneol secondo il metodo di Baubigny erano alla mia disposizione circa 600 gr. di residui consistenti principalmente di borneol mescolato a canfora immutata.

Questo miscuglio è un eccellente materiale per la preparazione dell'acido canforico. Volendosi preparare direttamente questo materiale, si opera come segue:

In un idrocarburo aromatico qualunque, bollente sopra 100°, si scioglie una quantità di canfora, e nella soluzione riscaldata a 100° circa; si introducono dei pezzetti di sodio, finchè questo non sparisce più nel liquido. La massa, che pel raffreddamento diventa pastosa si agita bene con acqua, si separa lo strato dell'idrocarburo che si uni-

sce alla superficie del liquido, si distilla a bagno di sabbia, ed il residuo della distillazione si impiega per la preparazione dell' acido canforico.

Sopra 300 gr. di questo residuo si versarono circa 800 gr. di acido nitrico del commercio, diluito di circa 200 gr. di acqua, ed il tutto si riscaldò in una storta munita di un refrigerante ascendente. La reazione si compie presto con forte sviluppo di vapori nitrosi, ma per finirla bene si continua il riscaldamento per circa tre giorni; dopo si versò in una capsula il contenuto ancora caldo della storta, e quindi aggiunto mezzo litro d'acqua circa, si lasciò cristallizzare per raffreddamento. Dopo che quasi tutta la massa si era solidificata, si filtrò attraverso un panno, si lavò con poca acqua e si riunirono le acque madri in una capsula per svaporarle a piccolo volume.

Il prodotto cristallino fu sciolto nella potassa, la soluzione alcalina filtrata e precipitata con acido solforico diluito di metà d'acqua; si ottenne così dell'acido canforico bianco, cristallizzato, fondente a 176-177°, e la quantità ottenuta riunita a quella delle acque madri con simile trattamento era di gr. 230.

Gr. 300 del miscuglio di borneol e canfora mi hanno fornito adunque 230 gr. di acido canforico quasi puro, ossia l'80 p. % della quantità di materiale impiegato, invece del 50 p. % che fino adesso coi migliori metodi si otteneva.

Fino ad ora la preparazione dell'anidride canforica è stata una operazione tutt'altro che economica e comoda; bisognava riscaldare a secco l'acido canforico e raccogliere sulle parti fredde del vaso l'anidride che sublimava e distillava in parte; ho perciò immaginato un metodo che permette in un quarto d'ora di preparare qualunque quantità di anidride canforica.

In un matraccio munito di refrigerante ascendente si mescola l'acido canforico a quantità molecolari di anidride acetica e di acetato di sodio fuso. Il miscuglio si riscalda fortemente e per finire la reazione basta riscaldare per qualche tempo sul bagno di sabbia. Dopo raffreddamento si estrae con acqua fredda, ed il residuo insolubile si ricristallizza dall' alcool bollente, dal quale si ottiene la quantità quasi teorica di anidride canforica cristallizzata, fondente a 217.°

Modena. Laboratorio del Prof. R. Schiff, giugno 1880.

Sulla polarizzazione galvanica prodotta da depositi metallici;

del prof. D. MACALUSO.

(Sunto dell'Autore)

Nel volume ottavo del Journal de Physique il Signor Lippmann ha pubblicato un'interessante lavoro sulla proprietà depolarizzante delle soluzione saline. Secondo il Lippmann, dalle di lui esperienze si ricaverebbe che:

1.° Mentre la polarizzazione di un metallo *A*, preso come elettrodo negativo in una soluzione qualsiasi di uno o più sali di altri metalli, è molto energica, basta aggiungere alla soluzione una quantità, anche piccolissima di un sale del metallo stesso *A*, perchè, non solo questo perda la precedente polarizzazione, ma perchè diventi impolarizzabile in quella soluzione.

2.° La polarizzazione di un metallo, preso come elettrodo negativo nella dissoluzione di un metallo estraneo, non potrebbe essere prevista, per la considerazione del lavoro chimico, che la corrente, che polarizza l'elettrodo, tende a produrre; ed il lavoro elettrico, impiegato per produrre la polarizzazione, è accumolato, non sotto forma di energia chimica, ma sotto forma di energia elettrica, come in un condensatore.

Ammesse queste due leggi, il Lippmann propone di servirsi della depolarizzazione di un metallo come di una reazione sensibile e non equivoca per rivelare la presenza di un sale di questo metallo in un miscuglio di sali estranei.

Per diverse ragioni, che sarebbe inutile il riportare, ho creduto che i fatti trovati dal Lippmann meritassero di essere riveduti; ed uno studio minuzioso di questo argomento mi ha mostrato, che questi fatti non godono di quella generalità che il Lippmann loro attribuisce, e che inoltre le conseguenze che egli ne ha tirato non sono esatte.

Il modo come le mie esperienze sono state condotte è stato il seguente:

Si è fatta passare una corrente d'intensità nota per un tempo *T*, piccolo ed esattamente misurato, fra due elettrodi β e γ, immersi in una data soluzione (β attaccato al polo negativo). Dopo un tempo *t*, anch'esso esattamente misurato, dacchè è stata interrotta quella cor-

rente, si è paragonato β con un'altro elettrodo dello stesso metallo, e si è misurata col metodo di opposizione la differenza E di tensione elettrica fra loro esistente, e dovuta al residuo della polarizzazione prodottosi sull'elettrodo β, per il passaggio della corrente fra γ e β. Facendo di queste misure per diversi valori di t, si è trovato E in funzione di t.

I valori di T e di t per il massimo numero dei casi doveano essere delle frazioni piccole di un secondo. A tale scopo mi son servito di un pendulo oscillante speciale, che mi permetteva di dare a T ed a t dei valori, che potevano variare a volontà da 0″,01 a 0″,3. Con delle piccole modificazioni nell'apparecchio era poi facile ottenere dei valori di t molto più grandi, cioè di alcuni secondi od anche di alcuni minuti. Le chiusure per maggior sicurezza erano a mercurio.

Le esperienze sono state fatte a preferenza con solfato di zinco, a cui si aggiungevano delle quantità variabili, ma sempre piccole, di solfato di rame. La soluzione di solfato di zinco sempre adoperata è stata tale che in cc. 100 conteneva gr. 34,6 di sale di zinco cristallizzato, e provata con l'ammoniaca non dava alcuna traccia di coloramento, cioè era priva di qualunque sale di rame. Con essa poi si son fatte delle soluzioni speciali che han servito per le esperienze, e che contenevano delle quantità maggiori o minori di solfato di rame. Fra le soluzioni cimentate quella che conteneva la minima quantità di solfato di rame era tale che per ogni 600 equivalenti circa di zinco ne conteneva uno di rame. Con queste soluzioni si sono adoperati elettrodi o di rame o di argento. Si son fatte poi delle altre esperienze, nelle quali al sale di rame si è semplicemente sostituito del solfato di cobalto, ed agli elettrodi di rame degli elettrodi di cobalto.

I diversi sali sono stati preparati puri con la più grande cura, le superficie degli elettrodi dei diversi metalli sono state preparate per via galvanoplastica.

Una cura speciale si è avuta affinchè queste superficie fossero perfettamente pulite, ed in ottener ciò risiedeva la parte difficile di queste ricerche. Bastava una piccola trascuratezza nel ripulimento delle superficie degli elettrodi, perchè i risultati ottenuti in identiche condizioni fossero completamente discordanti.

Quasi in tutte le esperienze la durata della corrente primaria è stata di 0″,1; la sua intensità tale da depositarmi in questo tempo per ciascun millimetro quadrato dell'elettrodo negativo un peso di zinco eguale a mgr. 0,000014.

I fatti principali trovati in queste esperienze possono ridursi ai seguenti:

1.° La polarizzazione del rame impiegato come elettrodo negativo in una soluzione di solfato di zinco non è mai nulla, come credeva il Lippmann, nel caso che la soluzione contenga delle traccie di un sale di rame (p. e. solfato di rame) e che il deposito dello zinco sia piccolissimo ed invisibile; anzi essa ha un valore che può essere molto diverso, e che è tanto maggiore:

a) Quanto minore è la quantità del sale di rame contenuto nella soluzione;

b) Quanto minore è il tempo decorso dall'istante in cui fu interrotta la corrente polarizzatrice.

2.° Questo decremento col tempo della polarizzazione prodottosi sull'elettrodo negativo di rame, in una soluzione di solfato di zinco, non solo avviene per le soluzioni che contengono maggiore o minore quantità di un sale di rame, ma anche per una soluzione che ne sia assolutamente priva, ed in modo paragonabile alle diminuzioni di polarizzazione che si manifestano in soluzioni che contengono delle piccole quantità di un sale di rame.

3.° Se la quantità di elettricità circolata con la corrente primaria è molto piccola, tale da depositare da quattro a centosessanta diecimilionesimi di milligrammo di zinco per millimetro quadrato dell'elettrodo negativo, allora i valori della forza elettromotrice di polarizzazione cominciano a decrescere rapidamente col tempo, appena cessa di passare la corrente primaria, tanto nel caso di soluzioni di solfato di zinco totalmente prive di sale di rame, che nel caso di soluzioni che ne contengono, e queste diminuzioni, più forti dapprima, vanno mano mano diventando minori.

Se però la quantità di elettricità circolata colla corrente primaria è molto più grande, tale da depositare da cinque a cinquanta centomillesimi di milligrammo di zinco per millimetro quadrato, allora la polarizzazione prodottasi va decrescendo lentissimamente dapprima col tempo *t*, tanto da potersi riguardare per alcuni secondi, ed anche nell'ultimo caso per alcuni minuti, come costante; e nel caso in cui la soluzione contenga del sale di rame dopo un certo tempo, tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di elettricità circolata, questa palorizzazione subisce un rapido decremento per avvicinarsi ad un valore piccolo, e che resta di nuovo quasi costante, o meglio che si avvicina lentamente a zero.

4.° La forza elettromotrice di polarizzazione del rame in una soluzione di solfato di zinco, va crescendo colla quantità di elettricità che circolando l'ha prodotta, finchè arriva ad un valore massimo di $^{92}/_{100}$ di quella della Daniell normale (zinco, solfato di zinco, solfato di rame, rame).

Nel caso di una soluzione priva di sale di rame questo valore massimo lo si raggiunge quando la quantità di elettricità, che ha prodotto la polarizzazione, sia stata tale da depositare all'incirca sedici milionesimi di milligrammo di zinco per millimetro quadrato dell'elettrodo negativo.

Se la soluzione contenga poi quantità di solfato di rame tale che per ogni seicento equivalenti circa di zinco ce ne sia uno di rame circa, allora la polarizzazione va crescendo un pò più lentamente che nel caso antecedente al crescere dell'intensità della corrente primaria, e ancor più lentamente se maggiore ancora è la quantità del sale di rame, benchè nei diversi casi il valore massimo a cui arrivi sia sempre l'istesso.

5.° Se al posto dell'elettrodo negativo di rame si metta un elettrodo di argento, lasciando le soluzioni di solfato di zinco e solfato di rame le stesse, la polarizzazione prodottasi su di esso non solo decresce come nel caso in cui si è adoperato l'elettrodo di rame; ma qualche volta anche più rapidamente.

6.° Se al posto dell'elettrodo di rame si mette un elettrodo di cobalto, ed alla soluzione di solfato di zinco, invece di aggiungere del sale di rame, si aggiunge del sale di cabalto, non si ha, per piccole quantità di sale di cobalto aggiunto, quasi nessuna influenza sulla polarizzazione prodottasi pel passaggio della corrente primaria; e bisogna aggiungere alla soluzione molto sale di cobalto, ed aspettare un tempo relativamente lungo dopo che è stata interrotta la corrente primaria, perchè il valore della polarizzazione, da essa prodotto, sia diventato in modo nettamente apprezzabile minore del valore di quella che si avrebbe in una soluzione affatto priva di sale di cobalto, misurata dopo l'istesso tempo.

7.° La forza elettromotrice di polarizzazione massima prodottasi sopra un'elettrodo negativo o di rame o di argento o di cobalto, paragonato con un'altro elettrodo di rame ed immersi entrambi in una soluzione di solfato di zinco puro, o che contenga piccole quantità di solfato di rame, ha sempre l'istesso valore, eguale a quello della forza elettromotrice di un elemento zinco, solfato di zinco, rame.

8° La diminuzione col tempo della polarizzazione dell'elettrodo negativo di rame in una soluzione o di solfato di zinco puro, o di solfato di zinco con tracce di rame, quando il liquido è agitato avviene molto più rapidamente che nel caso in cui è lasciato in riposo attorno all'elettrodo polarizzato.

I fatti da me studiati non fanno che riconfermare, l'antica teoria dell'origine della polarizzazione, e non possono spiegarsi se non

ammettendo, contrariamente alle conclusioni del Lippmann, che essa sia dovuta ad un deposito galvanico del metallo contenuto nella soluzione, deposito che potrebbe essere invisibile, ma la cui azione elettromotrice si farebbe ciò non pertanto sentire, e fortemente.

Sia infatti la polarizzazione di un elettrodo negativo nella soluzione di un sale di un metallo *A* dovuta veramente al deposito galvanico sottilissimo di questo metallo. Si aggiunga alla soluzione anche in piccolissima quantità un sale di un metallo *B*, tale che *A* tenda a precipitarlo, per sostituirsi ad esso: se dal contatto di *B* con la soluzione si produce una forza elettromotrice minore di quella che si ha dal contatto di *A* con la soluzione medesima, allora è chiaro che la presenza del sale di *B* deve produrre una diminuzione della polarizzazione, dovuta al deposito di *A* sull' elettrodo negativo, diminuzione che deve cresere colla quantità del sale di *B* contenuto nella soluzione e col rimescolamento di questa attorno all' elettrodo polarizzato; perchè questo rimescolamento allontana da esso la soluzione che per la sostituzione in parola si è impoverita del sale di *B*. E tutto ciò è conforme ai fatti da me trovati.

Io ho osservato inoltre, secondo si è detto precedentemente, che un sale di cobalto depolarizza un'elettrodo negativo di cobalto molto meno energicamente di quel che un sale di rame faccia con un' elettrodo di rame o di argento, polarizzati tutti in una soluzione di solfato di zinco.

L'interpetrazione di questo fatto, conformemente alla teorìa di cui sopra è parola, si trova nella seguente esperienza;

Sopra due punti diversi di una laminetta di zinco ben pulita si mettono in uno una goccia di soluzione di solfato di cobalto, e nell'altro una goccia di soluzione di solfato di rame. (I pesi di rame e di cobalto contenuti in volumi eguali stanno nel rapporto dei loro equivalenti). Lavando la laminetta dopo qualche secondo abbondantemente con acqua si trova nel posto dove era il sale di rame una macchia nera di rame, e nel posto dove era il sale di cobalto lo zinco non ha punto cambiato di aspetto, non avendosi una traccia di deposito che dopo un tempo molto lungo, mentre nel caso del sale di rame il deposito si forma in modo sensibile quasi istantaneamente. In altre parole il cobalto si lascia sostituire dallo zinco molto più difficilmente e lentamente di quel che faccia il rame, e quindi deve avere in una soluzione di solfato di zinco un'attitudine depolarizzante molto minore di quella del sale di rame, indipendentemente della natura dell 'elettrodo polarizzato.

Come conseguenza delle mie esperienze ho inoltre ricavato che:

non è necessario perchè un metallo *A* si sostituisca ad un'altro *B* in un sale, nella cui soluzione *A* è immerso, che la sua superficie sia disuguale; ovvero che questa sostituzione avvenga per un vero processo elettrolitico, prodotto dalle correnti locali, che si formano tra punti eterogenei del medesimo metallo, il che fin'ora si è ammesso generalmente. Questa condizione può solo agevolare il fenomeno.

Questa conclusione oltre che si può ricavare dalle esperienze di cui sopra è parola, è stata riconfermata nel modo seguente:

Ho preso una lamina di platino, od anche un cilindro di rame galvanico, vi ho deposto sopra un grosso strato di zinco colla corrente, da una soluzione pura di solfato di zinco, impiegando come elettrodo positivo o una lamina di platino o un altro elettrodo di zinco galvanoplastico amalgamato. Dopo il passaggio della corrente ho lasciato il corpo su cui il deposito di zinco erasi prodotto nella soluzione stessa di solfato di zinco, affinchè se qualche differenza di tensione elettrica ancora esistesse fra i diversi punti di essa potesse così sparire facilmente. La superficie dello zinco così deposto però diventava subito nera se appena tirata fuori dalla soluzione veniva bagnata con un liquido contenente del solfato di rame.

Dalle precedenti ricerche si può conchiudere inoltre che se si polarizza un dato metallo *C*, impiegandolo come elettrodo negativo nella soluzione di un sale di un altro metallo *A*, questa polarizzazione sarà diminuita dalla presenza di un sale di un terzo metallo *B*, se il metallo *A*, che ha prodotto la polarizzazione tenda a sostituirsi a *B* nella soluzione, e tanto più rapida sarà questa diminuzione quanto più energicamente *A* tenda a sostituirsi a *B*.

Ciò posto se noi scriviamo tutti i metalli in serie, in modo che ciascuno venga precipitato da una soluzione salina e sostituito da tutti quelli che lo precedono, (questa serie può farsi dei sali dello stesso acido, poichè varia al variare del residuo dell'acido) si avrà che il metallo *C* delle nostre esperienze deve esser di quelli scritti dopo l'*A*. e che il metallo *B* deve trovarsi compreso tra *A* e *C*. Inoltre la sostituzione avverrà tanto più rapidamente (e quindi tanto più facilmente scomparirà la polarizzazione prodotta dal deposito di *A* su *C*), quanto più nella nostra serie, *B* sia lontano da *A*, o vicino a *C*, quindi l'attitudine depolarizzatrice di *B* sarà massima quando esso coinciderà con *C*, ossia: fra tutti i sali dei diversi metalli, che possono aggiungersi ad una data soluzione salina, per produrre la depolarizzazione di un'elettrodo negativo in essa polarizzato, quello che produrrà più rapidamente questa depolarizzazione sarà il sale del metallo stesso *C*, di cui l'elettrodo negativo è fatto.

Per potere poi spiegare la diminuzione col tempo della polarizzazione di un elettrodo negativo di rame in una soluzione *pura* di solfato di zinco, basta ammettere che lo strato di zinco estremamente sottile, e probabilmente con piccola coesione, possa facilmente ridisciogliersi nella soluzione del solfato neutro, per formare, in presenza dell'aria, una piccola quantità di solfato basico. Ho potuto infatti nettamente osservare che, anco in questo caso, col venire mescolato o rinnovato il liquido attorno all'elettrodo, su cui lo zinco si trova deposto, la polarizzazione diminuisce più rapidamente di quel che faccia nel caso del liquido lasciato in riposo.

Sopra un fatto interessante infine, bisogna fare ancora qualche osservazione.

Io ho trovato che la polarizzazione di un'elettrodo negativo di rame va crescendo più rapidamente dapprima, più lentamente infine, con la quantità dello zinco deposto, fino ad arrivare ad un massimo, che si raggiunge all' incirca quando questo deposito ha un peso per millimetro quadrato di 14 milionesimi di milligrammo, ossia uno spessore di 2 milionesimi di millimetro circa; ammettendo che la densità dello zinco nelle nostre condizioni sia eguale a quella dello zinco ordinario.

Quest' aumentare della polarizzazione fino ad un valore massimo molto rapidamente dapprima, lentamente infine, potrebbe forse interpetrarsi ammettendo che la manifestazione della forza elettromotrice, o differenza di potenziale, nel contatto di due corpi dipenda, oltre che dalle particelle direttamente in contatto, anche dalle particelle non poste direttamente in contatto, ma che pur possono agire attraverso uno strato di altre particelle.

Ciò sarebbe del resto conforme alle idee che sullo sviluppo delle forze elettromotrici sono state messe avanti da alcuni fisici, e primo fra tutti, se non erro, dall' Helmholtz. Infatti, secondo le idee dell'Helmholtz, il manifestarsi di una diversa tensione elettrica nel contatto di due corpi in generale non dipenderebbe da altro che da una differenza nelle attrazioni, che i due corpi esercitano sulle due diverse elettricità: attrazioni che potrebbero anche esercitarsi ad una certa distanza, ed attraverso ad altre particelle, quantunque questa distanza, in modo simile a quel che avviene per le forze molecolari, fosse piccolissima.

Ammesso ciò avremmo che nelle nostre condizioni la distanza massima a cui queste azioni per lo zinco si farrebbero sentire, ovvero il raggio della sfera di queste azioni, sarebbe allo incirca di mm. 0,000002.

SOMMARIO DI GIORNALI.

Journal of the chemical Society.

Dal N. CXCIX al N. CCIV; 1879.

W. Fischer.—*Sul tetracloruro di piombo,* p. 282.

L'A. con una serie di esperienze constata l'esistenza di un composto di piombo a quattro atomi di cloro: Richiama la sua nota precedente, 1878, p. 409 – studia l'azione dell'HCl sull'ossido rosso di piombo e del cloro sul protocloruro.

W. A. Tilden. – *Sul terpene e terpinol,* p. 286.

Questa nota, seguito a quella pubblicata in giugno 1878, dimostra che gli idrocarburi ricavati dalle scorze di arancio son differenti da quelli estratti dai limoni; e che l'idrato di terpene avuto da questi è identico con quello ricavato colle terebine di America e di Francia.

L'A. discute la formula del terpinol $C_{10}H_{18}O$. Dice che per l'azione del ClH si ha un cloruro $C_{10}H_{18}Cl_2$, e l'acido solforico agendo come disidratante dà origine ad un idrocarburo che si polimerizza, stato chiamato terpinilene; apparentemente identico al terpilene liquido.

L'A. fa conoscere che l'olio di limoni, cajeput, di citronella di coriandro, contengono una sostanza che bolle alla temperatura del terpinol, che dà con HCl colorazione rossa; abbandonando in seguito cristalli di un dicloruro fondente a 48.° Riguarda tutti questi liquidi come identici al terpinol.

W. I. Sell.—*Determinazione volumetrica del cromo,* p. 292.

L'autore con una serie di esperienze dimostra che i sali di cromo ed i suoi minerali sgregati con $NaHSO_4$ si possono dosare con prestezza e precisione allo stato di acido cromico usando del permanganato potassico, e trattando la soluzione contenente l'acido cromico con iodio e tiosolfato sodico.

C. E. Thorpe.—*Sull'eptane del pinus sabiniana,* p. 296.

L'A. riconosce per eptane l'idrocarburo di Wenzell chiamato abietene ricavato dalla distillazione della materia che transuda dal Pinus Sabiniana: lo deduce dai risultati di due determinazioni concordanti degli elementi che lo costituiscono e dalla densità di vapore. Lo descrive liquido bollente a 101.° del p. s. 0,688 a 15°.

Watson Smith — *Notizie su alcuni composti di naftalina e benzina con tricloruro di antimonio, ecc,* p. 309.

L'A. fa conoscere che il tricloruro di antimonio ed anco il tetracloruro di antimonio agendo sulla naftalina o sulla benzina, a norma delle condizioni in cui si opera, danno luogo a dei composti complessi, in alcuni dei quali non esiste cloro. Spera esaminare questi prodotti e descriverli dettagliatamente.

M. Pattison Muir — *Sulle condizioni che modificano l'equilibrio di certi sistemi chimici*, p. 311.

L'A. esamina l'influenza che la massa, il tempo, la temperatura, la concentrazione, i recipienti ecc. esercitano su date sostanze.

M. Pattison Muir — *Azione dell' acido cloridrico acquoso sull'ossido di bismuto*, p. 335.

E. I. Mills e I. v. Pratt.—*Dell'azione degli ossidi sui sali*, p. 336.

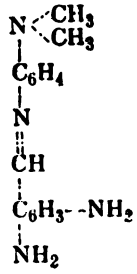
Questa nota è il seguito dell'altra pubblicata in questo giornale. 1878 p. 360. Gli A. esaminano l'azione degli ossidi di ferro, alluminio e stagno sul carbonato potassico.

Beaumont I. Grosjean — *Determinazione di acido tartrico, nelle fecce del vino e nel tartaro delle botti*, p. 341.

L'A. esaminando il metodo di Warington, ossia dell'ossalato potassico, (Chem. Soc. I. vol. 13.° p. 973) propone alcune modificazioni, e dà preziosi dettagli sul modo di neutralizzare il liquido con KOH, e sulla pratica di filtrare e precipitare l'acido allo stato di bitartrato potassico.

Otto N. Witt.—*Sopra una nuova classe di materie coloranti*, p. 356.

Secondo l'A. facendo agire una mistura, in peso molecolare, di metatoluilendiammina e di metilparafenildiammina con cloruro ferrico, e quindi soprasaturando con acetato sodico, si ha una colorazione indaco, ed in seguito precipita una sostanza a cui attribuisce la formula:



e che ottiene pura con ripetuti lavaggi.

I. Pattinson—*Sul modo di precipitare interamente il manganese allo stato di biossido, ed applicazione del metodo volumetrico pel suo dosamento*, p. 365.

Questo metodo è fondato sull'impiego successivo di soluzioni di ipoclorito calcico, carbonato calcico, solfato ferroso con H_2SO_4 in eccesso e soluzione titolata di bicromato potassico.

R. Warington.—*Sulla determinazione dell' acido nitrico, come ossido nitrico, per l'azione del mercurio*, p. 375.

L'A. dice che volendo adoperare questo metodo, non fa bisogno eliminare il cloro, per un sale di argento, quando vi esiste: ma devonsi tener presenti gli errori causati dalla presenza di materie organiche.

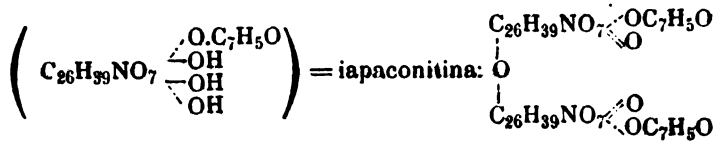
Alder Wright e A. P. Luff.—*Sugli alcaloidi dell' aconito del Giappone*, p. 387.

Gli A. estraggono dalle radici dell'aconito del Giappone degli alcaloidi, di cui uno differente da quelli che si hanno dall'aconito napello. Lo chia-

mano iapaconitina $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$, che saponificata dà un'altra base la iapaconina $C_{26}H_{41}NO_{10}$.

La iapaconitina con anidride benzoica dà un derivato a quattro gruppi benzoilici per ogni C_{33} originalmente presente; con acido nitrico, HCl, BrH forma dei sali ben definiti. Il bromidrato contiene 2 1/2 di H_2O.

L'A. riguarda questa base come formata dal sesquiidrato di un alcaloide $C_{39}H_{47}NO_{12}$, base ipotetica.



C. R. Alder Wright e A. P. Luff.—*Sugli alcaloidi del veratrum*, p. 405.

Veratrum album—Gli A. constatano nelle radici di questa specie cinque differenti alcaloidi.

1° Pseudojervina $C_{29}H_{43}NO_7$, cristallizza anidra, fonde a 299°.

2° Iervina $C_{26}H_{37}NO_3$ cristallizza con $2H_2O$, disidratata fonde a 237°-239°.

3° Rubiervina $C_{26}H_{43}NO_2$, cristallizza anidra, fonde a 237-239°.

4° Veratrablina $C_{28}H_{43}NO_5$ sostanza amorfa.

5° Altra sostanza amorfa sternutatoria che pare fosse la veratrina.

Veratrum viride. Gli a. vi trovano.

1° La cevadina, o veratrina di Merck $C_{32}H_{49}NO_9$, che saponificata dà acido cevatico, metilcrotonico o tiglico.

2° La veratrina di Conerbe $C_{37}H_{53}NO_{11}$ che per la saponificazione dà dell'acido veratrico o dimetilprotocatecucico.

3° La cevadillina $C_{34}H_{53}NO_8$.

G. Atwood—*Su certe pipite d'oro dell'America del Sud*, p. 427.

R. Warington.—*Sulla nitrificazione*, p. 429.

L'A. accordandosi a Müller, Schloesing e Müntz opina che la nitrificazione è dovuta all'azione di un fermento.

Stabilisce una serie di esperienze, per le quali dimostra l'influenza che esercitano la luce, la temperatura, la varia composizione e concentrazione della soluzione sul progresso della nitrificazione, e la relazione fra l'acido nitrico prodotto e l'ammoniaca consumata.

I. B. Hannay.—*Sulla dissociazione di un sale doppio idrato*, p. 456.

L'A. stabilisce delle esperienze, per la disidratazione a varie temperature ed in varii tempi ed opina cha i sali idrati formando dei sali doppi contenenti la quantità normale di acqua, perdono metà dell'affinità dei sali anidri per la loro acqua di cristallizzazione, e quindi la formazione, di questi sali doppi è comparabile ad altra forma di chimica combinazione.

W. Tomsay.—*Sul volume dei liquidi al loro punto di ebollizione, dedotto dal volume del loro gas*, p. 463.

C. R. Alder Wright e E. H. Bennie.—*Ricerche chimico-dinamiche*, p. 475.

Gli A. determinano le differenze esistenti nel periodo della riduzione

dell'ossido di rame per l'idrogeno e l'ossido di carbonio a diversi tempi ed a varie temperature.

I. W. Mallet. — *Sull'acido clorostannico*, p. 524.

L'A. da una concentrata soluzione di cloruro stannoso, abbandonata a se stessa per uno o due anni, ritrasse una sostanza giallastra, che trovò essere formata da SnO_2,HCl e a cui dà la formola razionale $SnO\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$, cioè l'acido stannico in cui un ossidrile venne surrogato dal Cl; analogo in struttura all'acido clorosolforico.

F. R. Iapp-*Dell'azione degli organo-zinco-composti sui chinoni*, p. 526.

L'A. fa agire sullo zinco-etile diluito nell'etere, del fenantrenchinone, a poco a poco. Scompone il prodotto con acqua, separa l'idrato di zinco con HCl, e la sostanza rimasta tratta con alcool bollente, che depone col raffreddamento dei cristalli tabulari scoloriti.

Questo composto fonde a 77°, ha la formola grezza $C_{18}H_{20}O_3$, che può risolversi in $C_{16}H_{14}O_2+C_2H_6O$, alcool che non si è potuto togliere: si è ottenuto però un derivato acetilico della formula $C_{16}H_{13}O_2C_2H_3O$.

Si riserba studiar meglio questo corpo, e l'azione degli organo-zinco-composti su altri chinoni.

E. Schunck—*Sull'indagopurpurina e indirubina*, p. 528.

L'A. dice che l'indago-purpurina, ottenuta dall'azione degli acidi sull'indican è identica alla indirubina preparata per l'azione del cloruro di acetile, tricloruro di fosforo e fosforo sull'isatina. Ha la stessa composizione dell'indago blù a cui è isomero.

A. Wynter Blyth. — *Sulla composizione del latte di vacca*, p. 530.

Questa nota si occupa:

1° Della separazione di due alcaloidi normali fra i costituenti del latte.

2° Della separazione di una terza sostanza, un pò amara, di forte potere riduttore, che l'autore ritiene un glucoside derivato dalle piante di cui le vacche si cibano.

3° Di una più completa determinazione dei diversi costituenti del latte.

W. H. Watson. — *Degli effetti dell'alcool sulla saliva ed altri liquidi digestivi*, p. 539.

T. E. Thorpe — *Contribuzione alla teoria della distillazione frazionata*, p. 544.

B. S. Dale e C. Schorlemmer—*Sulla trasformazione dell'aurina in trifenilpararosanilina*, p. 562.

La soluzione acquosa di metilammina agisce sull'aurina a 125°, trasformandola quasi interamente in una materia colorante che ha tutte le proprietà della trimetilrosanilina. La trimetilammina agisce pure convertendo l'aurina in una materia color porpora.

Per altre ricerche gli A. conchiudono che i cosidetti colori di anilina, possono essere tutti ottenuti dal fenol.

Th. Carnelley e W. Carleton — *Sulla determinazione del punto di ebollizione di certi metalli e sali metallici superiore al maximum del termometro a mercurio*, p. 563.

I. H. Gladstone e A. Tribe. — *Sulle coppie secche di rame e zinco e su altri analoghi agenti*, p. 567.

R. Warington. —*Determinazione dell'acido nitrico a mezzo dell'indago*, p. 578.

Questo metodo specialmente e riferibile all'analisi delle acque.

E. Schunck. — *Sulla porpora degli antichi*, p. 589.

H. T. Brown e I. Heron. — *Contribuzione alla storia dell'amido e sue trasformazioni*, p. 596.

S. W. Pickering—*Dell'azione dell'acido cloridrico sul biossido di manganese*, p. 654.

L'A. con varie esperienze dimostra, che una soluzione di biossido di manganese in HCl concentrato, se viene diluita con acqua, precipita una mistura di ossidi di indefinita composizione, e che il più alto grado di clorurazione del manganese è Mn_2Cl_6 e non $MnCl_4$.

B. C. Brodie— *Sulla decomposizione dell'unità di peso x effettuata da Victor Meyer*, p. 673.

R. S. Dale e C. Schorlemmer — *Sulla safranina*, p. 682

La safranina che gli A. ottengono dall'ossidazione della malvina con MnO_2 ed H_2SO_4, dicono differente da quella ottenuta da Hoffman e Geyger dall'ortotoluidina. Il cloruro della prima avrebbe la formola $C_{20}H_{19}N_4Cl$ e quello della seconda: $C_{21}H_{21}N_4Cl$, cioè un omologo superiore, anologamente alle rosaniline, come ha trovato Fischer.

Si riserbano studiar meglio la composizione di questa sostanza.

R. S. Dale e C. Schorlemmer — *Sull' acido suberico e arzelaico* p. 684.

Gli autori preparano qusti acidi per l'ossidazione del sovero con acido nitrico. Dalla distillazione secca con calce, ottengono un olio, che per l'acido arzelaico comincia a bollire a 100°, punto di ebollizione del normale eptane e va fino a 360°, e per l'acido suberico, comincia a 124°, temperatura in cui bolle l'octane, e va a 360°. Da entrambi si ricava una porzione bollente fra 180-220°, che fonde alla temperatura del suberone, e che scaldata con acido nitrico dà nitrocomposti ed un acido cristallino che non è acido ossalico nè succinico, ma forse un misto di acidi omologhi della serie superiore.

Concludono da ciò che questi acidi non hanno l'analoga costituzione dei loro omologhi superiori.

I. Stenhouse e C. Groves. — *Sulla gardenina* p. 628.

Gli A. estraggono dalla resina della *gardenia lucida* una sostanza, che purificano cristallizzandola dal cloroformio e quindi dall'alcool, essa fonde a 163-164° ed ha la composizione $C_{14}H_{12}O_6$; la chiamano gardenina.

Hanno pure ricavato un olio volatile, che bolle a 157°-160°, della composizione $C_{10}H_{16}$, che è un terpene.

La gardenina, per l'azione dell'acido nitrico, si converte in una sostanza cristallina rossa, insolubile in acqua ed acidi diluiti, molto negli alcali. A questa danno il nome di acido gardenico della formola $C_{14}H_{10}O_6$.

Hanno da questo preparato un composto acetilico, l'acido acetilgardenico, e l'acido idrogardenico, avuto dall'acido gardenico di una soluzione acquosa di acido solforoso.

W. Ramsay. — *Sul calore di formazione dell'anilina, pirolina toluidina, lutidina, piridina, dipicolina, pirrol, glicerina e furfurol*, p. 696.

L'A. lo determina indirettamente desumendolo dal calore che svilupperebbe tutto il C e l'H che entrano nella molecola del dato corpo, qua-

1.° La polarizzazione del rame impiegato come elettrodo negativo in una soluzione di solfato di zinco non è mai nulla, come credeva il Lippmann, nel caso che la soluzione contenga delle traccie di un sale di rame (p. e. solfato di rame) e che il deposito dello zinco sia piccolissimo ed invisibile; anzi essa ha un valore che può essere molto diverso, e che è tanto maggiore:

a) Quanto minore è la quantità del sale di rame contenuto nella soluzione;

b) Quanto minore è il tempo decorso dall'istante in cui fu interrotta la corrente polarizzatrice.

2.° Questo decremento col tempo della polarizzazione prodottosi sull'elettrodo negativo di rame, in una soluzione di solfato di zinco, non solo avviene per le soluzioni che contengono maggiore o minore quantità di un sale di rame, ma anche per una soluzione che ne sia assolutamente priva, ed in modo paragonabile alle diminuzioni di polarizzazione che si manifestano in soluzioni che contengono delle piccole quantità di un sale di rame.

3.° Se la quantità di elettricità circolata con la corrente primaria è molto piccola, tale da depositare da quattro a centosessanta diecimilionesimi di milligrammo di zinco per millimetro quadrato dell'elettrodo negativo, allora i valori della forza elettromotrice di polarizzazione cominciano a decrescere rapidamente col tempo, appena cessa di passare la corrente primaria, tanto nel caso di soluzioni di solfato di zinco totalmente prive di sale di rame, che nel caso di soluzioni che ne contengono, e queste diminuzioni, più forti dapprima, vanno mano mano diventando minori.

Se però la quantità di elettricità circolata colla corrente primaria è molto più grande, tale da depositare da cinque a cinquanta centomillesimi di milligrammo di zinco per millimetro quadrato, allora la polarizzazione prodottasi va decrescendo lentissimamente dapprima col tempo *t*, tanto da potersi riguardare per alcuni secondi, ed anche nell'ultimo caso per alcuni minuti, come costante; e nel caso in cui la soluzione contenga del sale di rame dopo un certo tempo, tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di elettricità circolata, questa palorizzazione subisce un rapido decremento per avvicinarsi ad un valore piccolo, e che resta di nuovo quasi costante, o meglio che si avvicina lentamente a zero.

4.° La forza elettromotrice di polarizzazione del rame in una soluzione di solfato di zinco, va crescendo colla quantità di elettricità che circolando l'ha prodotta, finchè arriva ad un valore massimo di $^{92}/_{100}$ di quella della Daniell normale (zinco, solfato di zinco, solfato di rame, rame).

Nel caso di una soluzione priva di sale di rame questo valore massimo lo si raggiunge quando la quantità di elettricità, che ha prodotto la polarizzazione, sia stata tale da depositare all'incirca sedici milionesimi di milligrammo di zinco per millimetro quadrato dell'elettrodo negativo.

Se la soluzione contenga poi quantità di solfato di rame tale che per ogni seicento equivalenti circa di zinco ce ne sia uno di rame circa, allora la polarizzazione va crescendo un pò più lentamente che nel caso antecedente al crescere dell'intensità della corrente primaria, e ancor più lentamente se maggiore ancora è la quantità del sale di rame, benchè nei diversi casi il valore massimo a cui arrivi sia sempre l'istesso.

5.° Se al posto dell'elettrodo negativo di rame si metta un elettrodo di argento, lasciando le soluzioni di solfato di zinco e solfato di rame le stesse, la polarizzazione prodottasi su di esso non solo decresce come nel caso in cui si è adoperato l'elettrodo di rame; ma qualche volta anche più rapidamente.

6.° Se al posto dell'elettrodo di rame si mette un elettrodo di cobalto, ed alla soluzione di solfato di zinco, invece di aggiungere del sale di rame, si aggiunge del sale di cabalto, non si ha, per piccole quantità di sale di cobalto aggiunto, quasi nessuna influenza sulla polarizzazione prodottasi pel passaggio della corrente primaria; e bisogna aggiungere alla soluzione molto sale di cobalto, ed aspettare un tempo relativamente lungo dopo che è stata interrotta la corrente primaria, perchè il valore della polarizzazione, da essa prodotto, sia diventato in modo nettamente apprezzabile minore del valore di quella che si avrebbe in una soluzione affatto priva di sale di cobalto, misurata dopo l'istesso tempo.

7.° La forza elettromotrice di polarizzazione massima prodottasi sopra un'elettrodo negativo o di rame o di argento o di cobalto, paragonato con un'altro elettrodo di rame ed immersi entrambi in una soluzione di solfato di zinco puro, o che contenga piccole quantità di solfato di rame, ha sempre l'istesso valore, eguale a quello della forza elettromotrice di un elemento zinco, solfato di zinco, rame.

8° La diminuzione col tempo della polarizzazione dell'elettrodo negativo di rame in una soluzione o di solfato di zinco puro, o di solfato di zinco con tracce di rame, quando il liquido è agitato avviene molto più rapidamente che nel caso in cui è lasciato in riposo attorno all'elettrodo polarizzato.

I fatti da me studiati non fanno che riconfermare, l'antica teoria dell'origine della polarizzazione, e non possono spiegarsi se non

ammettendo, contrariamente alle conclusioni del Lippmann, che essa sia dovuta ad un deposito galvanico del metallo contenuto nella soluzione, deposito che potrebbe essere invisibile, ma la cui azione elettromotrice si farebbe ciò non pertanto sentire, e fortemente.

Sia infatti la polarizzazione di un elettrodo negativo nella soluzione di un sale di un metallo *A* dovuta veramente al deposito galvanico sottilissimo di questo metallo. Si aggiunga alla soluzione anche in piccolissima quantità un sale di un metallo *B*, tale che *A* tenda a precipitarlo, per sostituirsi ad esso: se dal contatto di *B* con la soluzione si produce una forza elettromotrice minore di quella che si ha dal contatto di *A* con la soluzione medesima, allora è chiaro che la presenza del sale di *B* deve produrre una diminuzione della polarizzazione, dovuta al deposito di *A* sull' elettrodo negativo, diminuzione che deve cresere colla quantità del sale di *B* contenuto nella soluzione e col rimescolamento di questa attorno all' elettrodo polarizzato; perchè questo rimescolamento allontana da esso la soluzione che per la sostituzione in parola si è impoverita del sale di *B*. E tutto ciò è conforme ai fatti da me trovati.

Io ho osservato inoltre, secondo si è detto precedentemente, che un sale di cobalto depolarizza un'elettrodo negativo di cobalto molto meno energicamente di quel che un sale di rame faccia con un' elettrodo di rame o di argento, polarizzati tutti in una soluzione di solfato di zinco.

L'interpetrazione di questo fatto, conformemente alla teorìa di cui sopra è parola, si trova nella seguente esperienza;

Sopra due punti diversi di una laminetta di zinco ben pulita si mettono in uno una goccia di soluzione di solfato di cobalto, e nell'altro una goccia di soluzione di solfato di rame. (I pesi di rame e di cobalto contenuti in volumi eguali stanno nel rapporto dei loro equivalenti). Lavando la laminetta dopo qualche secondo abbondantemente con acqua si trova nel posto dove era il sale di rame una macchia nera di rame, e nel posto dove era il sale di cobalto lo zinco non ha punto cambiato di aspetto, non avendosi una traccia di deposito che dopo un tempo molto lungo, mentre nel caso del sale di rame il deposito si forma in modo sensibile quasi istantaneamente. In altre parole il cobalto si lascia sostituire dallo zinco molto più difficilmente e lentamente di quel che faccia il rame, e quindi deve avere in una soluzione di solfato di zinco un'attitudine depolarizzante molto minore di quella del sale di rame, indipendentemente della natura dell 'elettrodo polarizzato.

Come conseguenza delle mie esperienze ho inoltre ricavato che:

non è necessario perchè un metallo *A* si sostituisca ad un'altro *B* in un sale, nella cui soluzione *A* è immerso, che la sua superficie sia disuguale; ovvero che questa sostituzione avvenga per un vero processo elettrolitico, prodotto dalle correnti locali, che si formano tra punti eterogenei del medesimo metallo, il che fin'ora si è ammesso generalmente. Questa condizione può solo agevolare il fenomeno.

Questa conclusione oltre che si può ricavare dalle esperienze di cui sopra è parola, è stata riconfermata nel modo seguente:

Ho preso una lamina di platino, od anche un cilindro di rame galvanico, vi ho deposto sopra un grosso strato di zinco colla corrente, da una soluzione pura di solfato di zinco, impiegando come elettrodo positivo o una lamina di platino o un altro elettrodo di zinco galvanoplastico amalgamato. Dopo il passaggio della corrente ho lasciato il corpo su cui il deposito di zinco erasi prodotto nella soluzione stessa di solfato di zinco, affinchè se qualche differenza di tensione elettrica ancora esistesse fra i diversi punti di essa potesse così sparire facilmente. La superficie dello zinco così deposto però diventava subito nera se appena tirata fuori dalla soluzione veniva bagnata con un liquido contenente del solfato di rame.

Dalle precedenti ricerche si può conchiudere inoltre che se si polarizza un dato metallo *C*, impiegandolo come elettrodo negativo nella soluzione di un sale di un altro metallo *A*, questa polarizzazione sarà diminuita dalla presenza di un sale di un terzo metallo *B*, se il metallo *A*, che ha prodotto la polarizzazione tenda a sostituirsi a *B* nella soluzione, e tanto più rapida sarà questa diminuzione quanto più energicamente *A* tenda a sostituirsi a *B*.

Ciò posto se noi scriviamo tutti i metalli in serie, in modo che ciascuno venga precipitato da una soluzione salina e sostituito da tutti quelli che lo precedono, (questa serie può farsi dei sali dello stesso acido, poichè varia al variare del residuo dell'acido) si avrà che il metallo *C* delle nostre esperienze deve esser di quelli scritti dopo l'*A*. e che il metallo *B* deve trovarsi compreso tra *A* e *C*. Inoltre la sostituzione avverrà tanto più rapidamente (e quindi tanto più facilmente scomparirà la polarizzazione prodotta dal deposito di *A* su *C*), quanto più nella nostra serie, *B* sia lontano da *A*, o vicino a *C*, quindi l'attitudine depolarizzatrice di *B* sarà massima quando esso coinciderà con *C*, ossia: fra tutti i sali dei diversi metalli, che possono aggiungersi ad una data soluzione salina, per produrre la depolarizzazione di un'elettrodo negativo in essa polarizzato, quello che produrrà più rapidamente questa depolarizzazione sarà il sale del metallo stesso *C*, di cui l'elettrodo negativo è fatto.

Per potere poi spiegare la diminuzione col tempo della polarizzazione di un elettrodo negativo di rame in una soluzione *pura* di solfato di zinco, basta ammettere che lo strato di zinco estremamente sottile, e probabilmente con piccola coesione, possa facilmente ridisciogliersi nella soluzione del solfato neutro, per formare, in presenza dell'aria, una piccola quantità di solfato basico. Ho potuto infatti nettamente osservare che, anco in questo caso, col venire mescolato o rinnovato il liquido attorno all' elettrodo, su cui lo zinco si trova deposto, la polarizzazione diminuisce più rapidamente di quel che faccia nel caso del liquido lasciato in riposo.

Sopra un fatto interessante infine, bisogna fare ancora qualche osservazione.

Io ho trovato che la polarizzazione di un'elettrodo negativo di rame va crescendo più rapidamente dapprima, più lentamente infine, con la quantità dello zinco deposto, fino ad arrivare ad un massimo, che si raggiunge all' incirca quando questo deposito ha un peso per millimetro quadrato di 14 milionesimi di milligrammo, ossia uno spessore di 2 milionesimi di millimetro circa; ammettendo che la densità dello zinco nelle nostre condizioni sia eguale a quella dello zinco ordinario.

Quest' aumentare della polarizzazione fino ad un valore massimo molto rapidamente dapprima, lentamente infine, potrebbe forse interpetrarsi ammettendo che la manifestazione della forza elettromotrice, o differenza di potenziale, nel contatto di due corpi dipenda, oltre che dalle particelle direttamente in contatto, anche dalle particelle non poste direttamente in contatto, ma che pur possono agire attraverso uno strato di altre particelle.

Ciò sarebbe del resto conforme alle idee che sullo sviluppo delle forze elettromotrici sono state messe avanti da alcuni fisici, e primo fra tutti, se non erro, dall' Helmholtz. Infatti, secondo le idee dell'Helmholtz, il manifestarsi di una diversa tensione elettrica nel contatto di due corpi in generale non dipenderebbe da altro che da una differenza nelle attrazioni, che i due corpi esercitano sulle due diverse elettricità: attrazioni che potrebbero anche esercitarsi ad una certa distanza, ed attraverso ad altre particelle, quantunque questa distanza, in modo simile a quel che avviene per le forze molecolari, fosse piccolissima.

Ammesso ciò avremmo che nelle nostre condizioni la distanza massima a cui queste azioni per lo zinco si farrebbero sentire, ovvero il raggio della sfera di queste azioni, sarebbe allo incirca di mm. 0,000002.

SOMMARIO DI GIORNALI.

Journal of the chemical Society.

Dal N. CXCIX al N. CCIV; 1879.

W. Fischer.—*Sul tetracloruro di piombo,* p. 282.

L'A. con una serie di esperienze constata l'esistenza di un composto di piombo a quattro atomi di cloro: Richiama la sua nota precedente, 1878, p. 409 — studia l'azione dell'HCl sull'ossido rosso di piombo e del cloro sul protocloruro.

W. A. Tilden. —*Sul terpene e terpinol,* p. 286.

Questa nota, seguito a quella pubblicata in giugno 1878, dimostra che gli idrocarburi ricavati dalle scorze di arancio son differenti da quelli estratti dai limoni; e che l'idrato di terpene avuto da questi è identico con quello ricavato colle terebine di America e di Francia.

L'A. discute la formula del terpinol $C_{10}H_{18}O$. Dice che per l'azione del ClH si ha un cloruro $C_{10}H_{18}Cl_2$, e l'acido solforico agendo come disidratante dà origine ad un idrocarburo che si polimerizza, stato chiamato terpinilene; apparentemente identico al terpilene liquido.

L'A. fa conoscere che l'olio di limoni, cajeput, di citronella di coriandro, contengono una sostanza che bolle alla temperatura del terpinol, che dà con HCl colorazione rossa; abbandonando in seguito cristalli di un dicloruro fondente a 48.° Riguarda tutti questi liquidi come identici al terpinol.

W. I. Sell.—*Determinazione volumetrica del cromo,* p. 292.

L'autore con una serie di esperienze dimostra che i sali di cromo ed i suoi minerali sgregati con $NaHSO_4$ si possono dosare con prestezza e precisione allo stato di acido cromico usando del permanganato potassico, e trattando la soluzione contenente l'acido cromico con iodio e tiosolfato sodico.

C. E. Thorpe.—*Sull'eptane del pinus sabiniana,* p. 296.

L'A. riconosce per eptane l'idrocarburo di Wenzell chiamato abietene ricavato dalla distillazione della materia che transuda dal Pinus Sabiniana: lo deduce dai risultati di due determinazioni concordanti degli elementi che lo costituiscono e dalla densità di vapore. Lo descrive liquido bollente a 101.° del p. s. 0,688 a 15°.

Watson Smith — *Notizie su alcuni composti di naftalina e benzina con tricloruro di antimonio, ecc,* p. 309.

L'A. fa conoscere che il tricloruro di antimonio ed anco il tetracloruro di antimonio agendo sulla naftalina o sulla benzina, a norma delle condizioni in cui si opera, danno luogo a dei composti complessi, in alcuni dei quali non esiste cloro. Spera esaminare questi prodotti e descriverli dettagliatamente.

M. Pattison Muir — *Sulle condizioni che modificano l'equilibrio di certi sistemi chimici*, p. 311.

L'A. esamina l'influenza che la massa, il tempo, la temperatura, la concentrazione, i recipienti ecc. esercitano su date sostanze.

M. Pattison Muir — *Azione dell' acido cloridrico acquoso sull'ossido di bismuto*, p. 335.

E. I. Mills e I. v. Pratt.—*Dell'azione degli ossidi sui sali*, p. 336.

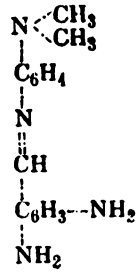
Questa nota è il seguito dell'altra pubblicata in questo giornale. 1878 p. 360. Gli A. esaminano l'azione degli ossidi di ferro, alluminio e stagno sul carbonato potassico.

Beaumont I. Grosjean — *Determinazione di acido tartrico, nelle fecce del vino e nel tartaro delle botti*, p. 341.

L'A. esaminando il metodo di Warington, ossia dell'ossalato potassico, (Chem. Soc. I. vol. 13.° p. 973) propone alcune modificazioni, e dà preziosi dettagli sul modo di neutralizzare il liquido con KOH, e sulla pratica di filtrare e precipitare l'acido allo stato di bitartrato potassico.

Otto N. Witt.—*Sopra una nuova classe di materie coloranti*, p. 356.

Secondo l'A. facendo agire una mistura, in peso molecolare, di metatoluilendiammina e di metilparafenildiammina con cloruro ferrico, e quindi soprasaturando con acetato sodico, si ha una colorazione indaco, ed in seguito precipita una sostanza a cui attribuisce la formula:



e che ottiene pura con ripetuti lavaggi.

I. Pattinson—*Sul modo di precipitare interamente il manganese allo stato di biossido, ed applicazione del metodo volumetrico pel suo dosamento*, p. 365.

Questo metodo è fondato sull'impiego successivo di soluzioni di ipoclorito calcico, carbonato calcico, solfato ferroso con H_2SO_4 in eccesso e soluzione titolata di bicromato potassico.

B. Warington.—*Sulla determinazione dell' acido nitrico, come ossido nitrico, per l'azione del mercurio*, p. 375.

L'A. dice che volendo adoperare questo metodo, non fa bisogno eliminare il cloro, per un sale di argento, quando vi esiste: ma devonsi tener presenti gli errori causati dalla presenza di materie organiche.

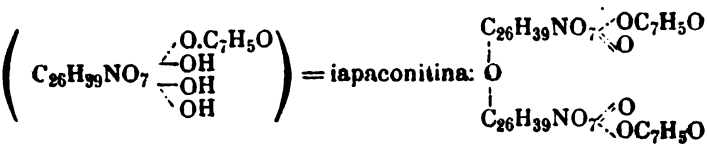
Alder Wright e A. P. Luff.—*Sugli alcaloidi dell' aconito del Giappone*, p. 387.

Gli A. estraggono dalle radici dell'aconito del Giappone degli alcaloidi, di cui uno differente da quelli che si hanno dall'aconito napello. Lo chia-

mano iapaconitina $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$, che saponificata dà un'altra base la iapaconina $C_{26}H_{41}NO_{10}$.

La iapaconitina con anidride benzoica dà un derivato a quattro gruppi benzoilici per ogni C_{33} originalmente presente; con acido nitrico, HCl, BrH forma dei sali ben definiti. Il bromidrato contiene 2 ½ di H_2O.

L'A. riguarda questa base come formata dal sesquiidrato di un alcaloide $C_{39}H_{47}NO_{12}$, base ipotetica.



C. R. Alder Wright e A. P. Luff.—*Sugli alcaloidi del veratrum*, p. 405.

Veratrum album—Gli A. constatano nelle radici di questa specie cinque differenti alcaloidi.

1° Pseudojervina $C_{29}H_{43}NO_7$, cristallizza anidra, fonde a 299°.

2° Iervina $C_{26}H_{37}NO_3$ cristallizza con $2H_2O$, disidratata fonde a 237°-239°.

3° Rubiervina $C_{26}H_{43}NO_2$, cristallizza anidra, fonde a 237-239°.

4° Veratrablina $C_{28}H_{43}NO_5$ sostanza amorfa.

5° Altra sostanza amorfa sternutatoria che pare fosse la veratrina.

Veratrum viride. Gli a. vi trovano.

1° La cevadina, o veratrina di Merek $C_{32}H_{49}NO_9$, che saponificata dà acido cevatico, metilcrotonico o tiglico.

2° La veratrina di Conerbe $C_{37}H_{53}NO_{11}$ che per la saponificazione dà dell'acido veratrico o dimetilprotocatecucico.

3° La cevadillina $C_{34}H_{53}NO_8$.

G. Atwood—*Su certe pipite d'oro dell'America del Sud*, p. 427.

R. Warington.—*Sulla nitrificazione*, p. 429.

L'A. accordandosi a Müller, Schloesing e Müntz opina che la nitrificazione è dovuta all'azione di un fermento.

Stabilisce una serie di esperienze, per le quali dimostra l'influenza che esercitano la luce, la temperatura, la varia composizione e concentrazione della soluzione sul progresso della nitrificazione, e la relazione fra l'acido nitrico prodotto e l'ammoniaca consumata.

I. B. Hannay.—*Sulla dissociazione di un sale doppio idrato*, p. 456.

L'A. stabilisce delle esperienze, per la disidratazione a varie temperature ed in varii tempi ed opina cha i sali idrati formando dei sali doppi contenenti la quantità normale di acqua, perdono metà dell'affinità dei sali anidri per la loro acqua di cristallizzazione, e quindi la formazione, di questi sali doppi è comparabile ad altra forma di chimica combinazione.

W. Tomsay.—*Sul volume dei liquidi al loro punto di ebollizione, dedotto dal volume del loro gas*, p. 463.

C. R. Alder Wright e E. H. Rennie.—*Ricerche chimico-dinamiche*, p. 475.

Gli A. determinano le differenze esistenti nel periodo della riduzione

dell'ossido di rame per l'idrogeno e l'ossido di carbonio a diversi tempi ed a varie temperature.

I. W. Mallet. — *Sull'acido clorostannico*, p. 524.

L'A. da una concentrata soluzione di cloruro stannoso, abbandonata a se stessa per uno o due anni, ritrasse una sostanza giallastra, che trovò essere formata da SnO_2,HCl e a cui dà la formola razionale $SnO\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$, cioè l'acido stannico in cui un ossidrile venne surrogato dal Cl; analogo in struttura all'acido clorosolforico.

F. R. Iapp-*Dell'azione degli organo-zinco-composti sui chinoni*, p. 526.

L'A. fa agire sullo zinco-etile diluito nell'etere, del fenantrenchinone, a poco a poco. Scompone il prodotto con acqua, separa l'idrato di zinco con HCl, e la sostanza rimasta tratta con alcool bollente, che depone col raffreddamento dei cristalli tabulari scoloriti.

Questo composto fonde a 77°, ha la formola grezza $C_{18}H_{20}O_3$, che può risolversi in $C_{16}H_{14}O_2+C_2H_6O$, alcool che non si è potuto togliere: si è ottenuto però un derivato acetilico della formula $C_{16}H_{13}O_2C_2H_3O$.

Si riserba studiar meglio questo corpo, e l'azione degli organo-zinco-composti su altri chinoni.

E. Schunck—*Sull'indagopurpurina e indirubina*, p. 528.

L'A. dice che l'indago-purpurina, ottenuta dall'azione degli acidi sull'indican è identica alla indirubina preparata per l'azione del cloruro di acetile, tricloruro di fosforo e fosforo sull'isatina. Ha la stessa composizione dell'indago blù a cui è isomero.

A. Wynter Blyth. — *Sulla composizione del latte di vacca*, p. 530.

Questa nota si occupa:

1° Della separazione di due alcaloidi normali fra i costituenti del latte.

2° Della separazione di una terza sostanza, un pò amara, di forte potere riduttore, che l'autore ritiene un glucoside derivato dalle piante di cui le vacche si cibano.

3° Di una più completa determinazione dei diversi costituenti del latte.

W. H. Watson. — *Degli effetti dell'alcool sulla saliva ed altri liquidi digestivi*, p. 539.

T. E. Thorpe — *Contribuzione alla teoria della distillazione frazionata*, p. 544.

R. S. Dale e C. Schorlemmer—*Sulla trasformazione dell'aurina in trifenilpararosanilina*, p. 562.

La soluzione acquosa di metilammina agisce sull'aurina a 125°, trasformandola quasi interamente in una materia colorante che ha tutte le proprietà della trimetilrosanilina. La trimetilammina agisce pure convertendo l'aurina in una materia color porpora.

Per altre ricerche gli A. conchiudono che i cosidetti colori di anilina, possono essere tutti ottenuti dal fenol.

Th. Carnelley e W. Carleton — *Sulla determinazione del punto di ebollizione di certi metalli e sali metallici superiore al maximum del termometro a mercurio*, p. 563.

I. H. Gladstone e A. Tribe. — *Sulle coppie secche di rame e zinco e su altri analoghi agenti*, p. 567.

R. Warington. —*Determinazione dell'acido nitrico a mezzo dell'indago*, p. 578.

Questo metodo specialmente e riferibile all'analisi delle acque.

E. Schunck. — *Sulla porpora degli antichi*, p. 589.

H. T. Brown e I. Heron. — *Contribuzione alla storia dell'amido e sue trasformazioni*, p. 596.

S. W. Pickering—*Dell'azione dell'acido cloridrico sul biossido di manganese*, p. 654.

L'A. con varie esperienze dimostra, che una soluzione di biossido di manganese in HCl concentrato, se viene diluita con acqua, precipita una mistura di ossidi di indefinita composizione, e che il più alto grado di clorurazione del manganese è Mn_2Cl_6 e non $MnCl_4$.

B. C. Brodie— *Sulla decomposizione dell'unità di peso* x *effettuata da Victor Meyer*, p. 673.

R. S. Dale e C. Schorlemmer — *Sulla safranina*, p. 682

La safranina che gli A. ottengono dall'ossidazione della malvina con MnO_2 ed H_2SO_4, dicono differente da quella ottenuta da Hoffman e Geyger dall'ortotoluidina. Il cloruro della prima avrebbe la formola $C_{20}H_{19}N_4Cl$ e quello della seconda: $C_{21}H_{21}N_4Cl$, cioè un omologo superiore, anologamente alle rosaniline, come ha trovato Fischer.

Si riserbano studiar meglio la composizione di questa sostanza.

R. S. Dale e C. Schorlemmer — *Sull' acido suberico e arzelaico* p. 684.

Gli autori preparano qusti acidi per l'ossidazione del sovero con acido nitrico. Dalla distillazione secca con calce, ottengono un olio, che per l'acido arzelaico comincia a bollire a 100°, punto di ebollizione del normale eptane e va fino a 360°, e per l'acido suberico, comincia a 124°, temperatura in cui bolle l'octane, e va a 360°. Da entrambi si ricava una porzione bollente fra 180-220°, che fonde alla temperatura del suberone, e che scaldata con acido nitrico dà nitrocomposti ed un acido cristallino che non è acido ossalico nè succinico, ma forse un misto di acidi omologhi della serie superiore.

Concludono da ciò che questi acidi non hanno l'analoga costituzione dei loro omologhi superiori.

I. Stenhouse e C. Groves. — *Sulla gardenina* p. 628.

Gli A. estraggono dalla resina della *gardenia lucida* una sostanza, che purificano cristallizzandola dal cloroformio e quindi dall'alcool, essa fonde a 163-164° ed ha la composizione $C_{14}H_{12}O_6$; la chiamano gardenina.

Hanno pure ricavato un olio volatile, che bolle a 157°-160°, della composizione $C_{10}H_{16}$, che è un terpene.

La gardenina, per l'azione dell'acido nitrico, si converte in una sostanza cristallina rossa, insolubile in acqua ed acidi diluiti, molto negli alcali. A questa danno il nome di acido gardenico della formola $C_{14}H_{10}O_6$.

Hanno da questo preparato un composto acetilico, l'acido acetilgardenico, e l' acido idrogardenico, avuto dall' acido gardenico di una soluzione acquosa di acido solforoso.

W. Ramsay. — *Sul calore di formazione dell'anilina, pirolina toluidina, lutidina, piridina, dipicolina, pirrol, glicerina e furfurol*, p. 696.

L'A. lo determina indirettamente desumendolo dal calore che svilupperebbe tutto il C e l'H che entrano nella molecola del dato corpo, qua-

1.° La polarizzazione del rame impiegato come elettrodo negativo in una soluzione di solfato di zinco non è mai nulla, come credeva il Lippmann, nel caso che la soluzione contenga delle traccie di un sale di rame (p. e. solfato di rame) e che il deposito dello zinco sia piccolissimo ed invisibile; anzi essa ha un valore che può essere molto diverso, e che è tanto maggiore:

a) Quanto minore è la quantità del sale di rame contenuto nella soluzione;

b) Quanto minore è il tempo decorso dall'istante in cui fu interrotta la corrente polarizzatrice.

2.° Questo decremento col tempo della polarizzazione prodottosi sull'elettrodo negativo di rame, in una soluzione di solfato di zinco, non solo avviene per le soluzioni che contengono maggiore o minore quantità di un sale di rame, ma anche per una soluzione che ne sia assolutamente priva, ed in modo paragonabile alle diminuzioni di polarizzazione che si manifestano in soluzioni che contengono delle piccole quantità di un sale di rame.

3.° Se la quantità di elettricità circolata con la corrente primaria è molto piccola, tale da depositare da quattro a centosessanta diecimilionesimi di milligrammo di zinco per millimetro quadrato dell'elettrodo negativo, allora i valori della forza elettromotrice di polarizzazione cominciano a decrescere rapidamente col tempo, appena cessa di passare la corrente primaria, tanto nel caso di soluzioni di solfato di zinco totalmente prive di sale di rame, che nel caso di soluzioni che ne contengono, e queste diminuzioni, più forti dapprima, vanno mano mano diventando minori.

Se però la quantità di elettricità circolata colla corrente primaria è molto più grande, tale da depositare da cinque a cinquanta centomillesimi di milligrammo di zinco per millimetro quadrato, allora la polarizzazione prodottasi va decrescendo lentissimamente dapprima col tempo *t*, tanto da potersi riguardare per alcuni secondi, ed anche nell'ultimo caso per alcuni minuti, come costante; e nel caso in cui la soluzione contenga del sale di rame dopo un certo tempo, tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di elettricità circolata, questa palorizzazione subisce un rapido decremento per avvicinarsi ad un valore piccolo, e che resta di nuovo quasi costante, o meglio che si avvicina lentamente a zero.

4.° La forza elettromotrice di polarizzazione del rame in una soluzione di solfato di zinco, va crescendo colla quantità di elettricità che circolando l'ha prodotta, finchè arriva ad un valore massimo di $^{92}/_{100}$ di quella della Daniell normale (zinco, solfato di zinco, solfato di rame, rame).

Nel caso di una soluzione priva di sale di rame questo valore massimo lo si raggiunge quando la quantità di elettricità, che ha prodotto la polarizzazione, sia stata tale da depositare all'incirca sedici milionesimi di milligrammo di zinco per millimetro quadrato dell'elettrodo negativo.

Se la soluzione contenga poi quantità di solfato di rame tale che per ogni seicento equivalenti circa di zinco ce ne sia uno di rame circa, allora la polarizzazione va crescendo un pò più lentamente che nel caso antecedente al crescere dell'intensità della corrente primaria, e ancor più lentamente se maggiore ancora è la quantità del sale di rame, benchè nei diversi casi il valore massimo a cui arrivi sia sempre l'istesso.

5.° Se al posto dell'elettrodo negativo di rame si metta un elettrodo di argento, lasciando le soluzioni di solfato di zinco e solfato di rame le stesse, la polarizzazione prodottasi su di esso non solo decresce come nel caso in cui si è adoperato l'elettrodo di rame; ma qualche volta anche più rapidamente.

6.° Se al posto dell'elettrodo di rame si mette un elettrodo di cobalto, ed alla soluzione di solfato di zinco, invece di aggiungere del sale di rame, si aggiunge del sale di cabalto, non si ha, per piccole quantità di sale di cobalto aggiunto, quasi nessuna influenza sulla polarizzazione prodottasi pel passaggio della corrente primaria; e bisogna aggiungere alla soluzione molto sale di cobalto, ed aspettare un tempo relativamente lungo dopo che è stata interrotta la corrente primaria, perchè il valore della polarizzazione, da essa prodotto, sia diventato in modo nettamente apprezzabile minore del valore di quella che si avrebbe in una soluzione affatto priva di sale di cobalto, misurata dopo l'istesso tempo.

7.° La forza elettromotrice di polarizzazione massima prodottasi sopra un'elettrodo negativo o di rame o di argento o di cobalto, paragonato con un'altro elettrodo di rame ed immersi entrambi in una soluzione di solfato di zinco puro, o che contenga piccole quantità di solfato di rame, ha sempre l'istesso valore, eguale a quello della forza elettromotrice di un elemento zinco, solfato di zinco, rame.

8° La diminuzione col tempo della polarizzazione dell'elettrodo negativo di rame in una soluzione o di solfato di zinco puro, o di solfato di zinco con tracce di rame, quando il liquido è agitato avviene molto più rapidamente che nel caso in cui è lasciato in riposo attorno all'elettrodo polarizzato.

I fatti da me studiati non fanno che riconfermare, l'antica teoria dell'origine della polarizzazione, e non possono spiegarsi se non

ammettendo, contrariamente alle conclusioni del Lippmann, che essa sia dovuta ad un deposito galvanico del metallo contenuto nella soluzione, deposito che potrebbe essere invisibile, ma la cui azione elettromotrice si farebbe ciò non pertanto sentire, e fortemente.

Sia infatti la polarizzazione di un elettrodo negativo nella soluzione di un sale di un metallo *A* dovuta veramente al deposito galvanico sottilissimo di questo metallo. Si aggiunga alla soluzione anche in piccolissima quantità un sale di un metallo *B*, tale che *A* tenda a precipitarlo, per sostituirsi ad esso: se dal contatto di *B* con la soluzione si produce una forza elettromotrice minore di quella che si ha dal contatto di *A* con la soluzione medesima, allora è chiaro che la presenza del sale di *B* deve produrre una diminuzione della polarizzazione, dovuta al deposito di *A* sull' elettrodo negativo, diminuzione che deve cresere colla quantità del sale di *B* contenuto nella soluzione e col rimescolamento di questa attorno all' elettrodo polarizzato; perchè questo rimescolamento allontana da esso la soluzione che per la sostituzione in parola si è impoverita del sale di *B*. E tutto ciò è conforme ai fatti da me trovati.

Io ho osservato inoltre, secondo si è detto precedentemente, che un sale di cobalto depolarizza un'elettrodo negativo di cobalto molto meno energicamente di quel che un sale di rame faccia con un' elettrodo di rame o di argento, polarizzati tutti in una soluzione di solfato di zinco.

L'interpetrazione di questo fatto, conformemente alla teorìa di cui sopra è parola, si trova nella seguente esperienza;

Sopra due punti diversi di una laminetta di zinco ben pulita si mettono in uno una goccia di soluzione di solfato di cobalto, e nell'altro una goccia di soluzione di solfato di rame. (I pesi di rame e di cobalto contenuti in volumi eguali stanno nel rapporto dei loro equivalenti). Lavando la laminetta dopo qualche secondo abbondantemente con acqua si trova nel posto dove era il sale di rame una macchia nera di rame, e nel posto dove era il sale di cobalto lo zinco non ha punto cambiato di aspetto, non avendosi una traccia di deposito che dopo un tempo molto lungo, mentre nel caso del sale di rame il deposito si forma in modo sensibile quasi istantaneamente. In altre parole il cobalto si lascia sostituire dallo zinco molto più difficilmente e lentamente di quel che faccia il rame, e quindi deve avere in una soluzione di solfato di zinco un'attitudine depolarizzante molto minore di quella del sale di rame, indipendentemente della natura dell 'elettrodo polarizzato.

Come conseguenza delle mie esperienze ho inoltre ricavato che:

non è necessario perchè un metallo *A* si sostituisca ad un'altro *B* in un sale, nella cui soluzione *A* è immerso, che la sua superficie sia disuguale; ovvero che questa sostituzione avvenga per un vero processo elettrolitico, prodotto dalle correnti locali, che si formano tra punti eterogenei del medesimo metallo, il che fin'ora si è ammesso generalmente. Questa condizione può solo agevolare il fenomeno.

Questa conclusione oltre che si può ricavare dalle esperienze di cui sopra è parola, è stata riconfermata nel modo seguente:

Ho preso una lamina di platino, od anche un cilindro di rame galvanico, vi ho deposto sopra un grosso strato di zinco colla corrente, da una soluzione pura di solfato di zinco, impiegando come elettrodo positivo o una lamina di platino o un altro elettrodo di zinco galvanoplastico amalgamato. Dopo il passaggio della corrente ho lasciato il corpo su cui il deposito di zinco erasi prodotto nella soluzione stessa di solfato di zinco, affinchè se qualche differenza di tensione elettrica ancora esistesse fra i diversi punti di essa potesse così sparire facilmente. La superficie dello zinco così deposto però diventava subito nera se appena tirata fuori dalla soluzione veniva bagnata con un liquido contenente del solfato di rame.

Dalle precedenti ricerche si può conchiudere inoltre che se si polarizza un dato metallo *C*, impiegandolo come elettrodo negativo nella soluzione di un sale di un altro metallo *A*, questa polarizzazione sarà diminuita dalla presenza di un sale di un terzo metallo *B*, se il metallo *A*, che ha prodotto la polarizzazione tenda a sostituirsi a *B* nella soluzione, e tanto più rapida sarà questa diminuzione quanto più energicamente *A* tenda a sostituirsi a *B*.

Ciò posto se noi scriviamo tutti i metalli in serie, in modo che ciascuno venga precipitato da una soluzione salina e sostituito da tutti quelli che lo precedono, (questa serie può farsi dei sali dello stesso acido, poichè varia al variare del residuo dell'acido) si avrà che il metallo *C* delle nostre esperienze deve esser di quelli scritti dopo l'*A*. e che il metallo *B* deve trovarsi compreso tra *A* e *C*. Inoltre la sostituzione avverrà tanto più rapidamente (e quindi tanto più facilmente scomparirà la polarizzazione prodotta dal deposito di *A* su *C*), quanto più nella nostra serie, *B* sia lontano da *A*, o vicino a *C*, quindi l'attitudine depolarizzatrice di *B* sarà massima quando esso coinciderà con *C*, ossia: fra tutti i sali dei diversi metalli, che possono aggiungersi ad una data soluzione salina, per produrre la depolarizzazione di un'elettrodo negativo in essa polarizzato, quello che produrrà più rapidamente questa depolarizzazione sarà il sale del metallo stesso *C*, di cui l'elettrodo negativo è fatto.

Per potere poi spiegare la diminuzione col tempo della polarizzazione di un elettrodo negativo di rame in una soluzione *pura* di solfato di zinco, basta ammettere che lo strato di zinco estremamente sottile, e probabilmente con piccola coesione, possa facilmente ridisciogliersi nella soluzione del solfato neutro, per formare, in presenza dell'aria, una piccola quantità di solfato basico. Ho potuto infatti nettamente osservare che, anco in questo caso, col venire mescolato o rinnovato il liquido attorno all' elettrodo, su cui lo zinco si trova deposto, la polarizzazione diminuisce più rapidamente di quel che faccia nel caso del liquido lasciato in riposo.

Sopra un fatto interessante infine, bisogna fare ancora qualche osservazione.

Io ho trovato che la polarizzazione di un'elettrodo negativo di rame va crescendo più rapidamente dapprima, più lentamente infine, con la quantità dello zinco deposto, fino ad arrivare ad un massimo, che si raggiunge all' incirca quando questo deposito ha un peso per millimetro quadrato di 14 milionesimi di milligrammo, ossia uno spessore di 2 milionesimi di millimetro circa; ammettendo che la densità dello zinco nelle nostre condizioni sia eguale a quella dello zinco ordinario.

Quest' aumentare della polarizzazione fino ad un valore massimo molto rapidamente dapprima, lentamente infine, potrebbe forse interpetrarsi ammettendo che la manifestazione della forza elettromotrice, o differenza di potenziale, nel contatto di due corpi dipenda, oltre che dalle particelle direttamente in contatto, anche dalle particelle non poste direttamente in contatto, ma che pur possono agire attraverso uno strato di altre particelle.

Ciò sarebbe del resto conforme alle idee che sullo sviluppo delle forze elettromotrici sono state messe avanti da alcuni fisici, e primo fra tutti, se non erro, dall' Helmholtz. Infatti, secondo le idee dell'Helmholtz, il manifestarsi di una diversa tensione elettrica nel contatto di due corpi in generale non dipenderebbe da altro che da una differenza nelle attrazioni, che i due corpi esercitano sulle due diverse elettricità: attrazioni che potrebbero anche esercitarsi ad una certa distanza, ed attraverso ad altre particelle, quantunque questa distanza, in modo simile a quel che avviene per le forze molecolari, fosse piccolissima.

Ammesso ciò avremmo che nelle nostre condizioni la distanza massima a cui queste azioni per lo zinco si farrebbero sentire, ovvero il raggio della sfera di queste azioni, sarebbe allo incirca di mm. 0,000002.

SOMMARIO DI GIORNALI.

Journal of the chemical Society.

Dal N. CXCIX al N. CCIV; 1879.

W. Fischer.—*Sul tetracloruro di piombo,* p. 282.

L'A. con una serie di esperienze constata l'esistenza di un composto di piombo a quattro atomi di cloro: Richiama la sua nota precedente, 1878, p. 409 — studia l'azione dell'HCl sull'ossido rosso di piombo e del cloro sul protocloruro.

W. A. Tilden. —*Sul terpene e terpinol,* p. 286.

Questa nota, seguito a quella pubblicata in giugno 1878, dimostra che gli idrocarburi ricavati dalle scorze di arancio son differenti da quelli estratti dai limoni; e che l'idrato di terpene avuto da questi è identico con quello ricavato colle terebine di America e di Francia.

L'A. discute la formula del terpinol $C_{10}H_{18}O$. Dice che per l'azione del ClH si ha un cloruro $C_{10}H_{18}Cl_2$, e l'acido solforico agendo come disidratante dà origine ad un idrocarburo che si polimerizza, stato chiamato terpinilene; apparentemente identico al terpilene liquido.

L'A. fa conoscere che l'olio di limoni, cajeput, di citronella di coriandro, contengono una sostanza che bolle alla temperatura del terpinol, che dà con HCl colorazione rossa; abbandonando in seguito cristalli di un dicloruro fondente a 48.° Riguarda tutti questi liquidi come identici al terpinol.

W. I. Sell.—*Determinazione volumetrica del cromo,* p. 292.

L'autore con una serie di esperienze dimostra che i sali di cromo ed i suoi minerali sgregati con $NaHSO_4$ si possono dosare con prestezza e precisione allo stato di acido cromico usando del permanganato potassico, e trattando la soluzione contenente l'acido cromico con iodio e tiosolfato sodico.

C. E. Thorpe.—*Sull'eptane del pinus sabiniana,* p. 296.

L'A. riconosce per eptane l'idrocarburo di Wenzell chiamato abietene ricavato dalla distillazione della materia che transuda dal Pinus Sabiniana: lo deduce dai risultati di due determinazioni concordanti degli elementi che lo costituiscono e dalla densità di vapore. Lo descrive liquido bollente a 101.° del p. s. 0,688 a 15°.

Watson Smith — *Notizie su alcuni composti di naftalina e benzina con tricloruro di antimonio, ecc,* p. 309.

L'A. fa conoscere che il tricloruro di antimonio ed anco il tetracloruro di antimonio agendo sulla naftalina o sulla benzina, a norma delle condizioni in cui si opera, danno luogo a dei composti complessi, in alcuni dei quali non esiste cloro. Spera esaminare questi prodotti e descriverli dettagliatamente.

M. Pattison Muir — *Sulle condizioni che modificano l'equilibrio di certi sistemi chimici*, p. 311.

L'A. esamina l'influenza che la massa, il tempo, la temperatura, la concentrazione, i recipienti ecc. esercitano su date sostanze.

M. Pattison Muir — *Azione dell' acido cloridrico acquoso sull'ossido di bismuto*, p. 335.

E. I. Mills e I. v. Pratt.—*Dell'azione degli ossidi sui sali*, p. 336.

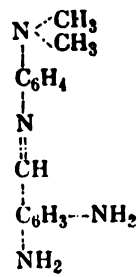
Questa nota è il seguito dell'altra pubblicata in questo giornale. 1878 p. 360. Gli A. esaminano l'azione degli ossidi di ferro, alluminio e stagno sul carbonato potassico.

Beaumont I. Grosjean — *Determinazione di acido tartrico, nelle fecce del vino e nel tartaro delle botti*, p. 341.

L'A. esaminando il metodo di Warington, ossia dell'ossalato potassico, (Chem. Soc. I. vol. 13.° p. 973) propone alcune modificazioni, e dà preziosi dettagli sul modo di neutralizzare il liquido con KOH, e sulla pratica di filtrare e precipitare l'acido allo stato di bitartrato potassico.

Otto N. Witt.—*Sopra una nuova classe di materie coloranti*, p. 356.

Secondo l'A. facendo agire una mistura, in peso molecolare, di metatoluilendiammina e di metilparafenildiammina con cloruro ferrico, e quindi soprasaturando con acetato sodico, si ha una colorazione indaco, ed in seguito precipita una sostanza a cui attribuisce la formula:



e che ottiene pura con ripetuti lavaggi.

I. Pattinson—*Sul modo di precipitare interamente il manganese allo stato di biossido, ed applicazione del metodo volumetrico pel suo dosamento*, p. 365.

Questo metodo è fondato sull'impiego successivo di soluzioni di ipoclorito calcico, carbonato calcico, solfato ferroso con H_2SO_4 in eccesso e soluzione titolata di bicromato potassico.

R. Warington.—*Sulla determinazione dell' acido nitrico, come ossido nitrico, per l'azione del mercurio*, p. 375.

L'A. dice che volendo adoperare questo metodo, non fa bisogno eliminare il cloro, per un sale di argento, quando vi esiste: ma devonsi tener presenti gli errori causati dalla presenza di materie organiche.

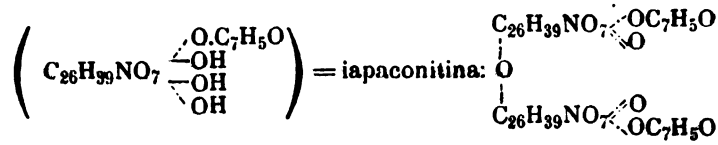
Alder Wright e A. P. Luff.—*Sugli alcaloidi dell' aconito del Giappone*, p. 387.

Gli A. estraggono dalle radici dell'aconito del Giappone degli alcaloidi, di cui uno differente da quelli che si hanno dall'aconito napello. Lo chia-

mano iapaconitina $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$, che saponificata dà un'altra base la iapaconina $C_{26}H_{41}NO_{10}$.

La iapaconitina con anidride benzoica dà un derivato a quattro gruppi benzoilici per ogni C_{33} originalmente presente; con acido nitrico, HCl, BrH forma dei sali ben definiti. Il bromidrato contiene 2 1/2 di H_2O.

L'A. riguarda questa base come formata dal sesquiidrato di un alcaloide $C_{39}H_{47}NO_{12}$, base ipotetica.



C. R. Alder Wright e A. P. Luff.—*Sugli alcaloidi del veratrum*, p. 405.

Veratrum album—Gli A. constatano nelle radici di questa specie cinque differenti alcaloidi.

1° Pseudojervina $C_{29}H_{43}NO_7$, cristallizza anidra, fonde a 299°.

2° Iervina $C_{26}H_{37}NO_3$ cristallizza con $2H_2O$, disidratata fonde a 237°-239°.

3° Rubiervina $C_{26}H_{43}NO_2$, cristallizza anidra, fonde a 237-239°.

4° Veratrablina $C_{28}H_{43}NO_5$ sostanza amorfa.

5° Altra sostanza amorfa sternutatoria che pare fosse la veratrina.

Veratrum viride. Gli a. vi trovano.

1° La cevadina, o veratrina di Merek $C_{32}H_{49}NO_9$, che saponificata dà acido cevatico, metilcrotonico o tiglico.

2° La veratrina di Conerbe $C_{37}H_{53}NO_{11}$ che per la saponificazione dà dell'acido veratrico o dimetilprotocatecucico.

3° La cevadillina $C_{34}H_{53}NO_8$.

G. Atwood—*Su certe pipite d'oro dell'America del Sud*, p. 427.

R. Warington.—*Sulla nitrificazione*, p. 429.

L'A. accordandosi a Müller, Schloesing e Müntz opina che la nitrificazione è dovuta all'azione di un fermento.

Stabilisce una serie di esperienze, per le quali dimostra l'influenza che esercitano la luce, la temperatura, la varia composizione e concentrazione della soluzione sul progresso della nitrificazione, e la relazione fra l'acido nitrico prodotto e l'ammoniaca consumata.

I. B. Hannay.—*Sulla dissociazione di un sale doppio idrato*, p. 456.

L'A. stabilisce delle esperienze, per la disidratazione a varie temperature ed in varii tempi ed opina cha i sali idrati formando dei sali doppi contenenti la quantità normale di acqua, perdono metà dell'affinità dei sali anidri per la loro acqua di cristallizzazione, e quindi la formazione, di questi sali doppi è comparabile ad altra forma di chimica combinazione.

W. Tomsay.—*Sul volume dei liquidi al loro punto di ebollizione, dedotto dal volume del loro gas*, p. 463.

C. R. Alder Wright e E. H. Rennie.—*Ricerche chimico-dinamiche*, p. 475.

Gli A. determinano le differenze esistenti nel periodo della riduzione

dell'ossido di rame per l'idrogeno e l'ossido di carbonio a diversi tempi ed a varie temperature.

I. W. Mallet. — *Sull'acido clorostannico*, p. 524.

L'A. da una concentrata soluzione di cloruro stannoso, abbandonata a se stessa per uno o due anni, ritrasse una sostanza giallastra, che trovò essere formata da SnO_2,HCl e a cui dà la formola razionale $SnO\begin{cases}Cl\\OH,\end{cases}$ cioè l'acido stannico in cui un ossidrile venne surrogato dal Cl; analogo in struttura all'acido clorosolforico.

F. R. Iapp-*Dell'azione degli organo-zinco-composti sui chinoni*, p. 526.

L'A. fa agire sullo zinco-etile diluito nell'etere, del fenantrenchinone, a poco a poco. Scompone il prodotto con acqua, separa l'idrato di zinco con HCl, e la sostanza rimasta tratta con alcool bollente, che depone col raffreddamento dei cristalli tabulari scoloriti.

Questo composto fonde a 77°, ha la formola grezza $C_{18}H_{20}O_3$, che può risolversi in $C_{16}H_{14}O_2+C_2H_6O$, alcool che non si è potuto togliere: si è ottenuto però un derivato acetilico della formula $C_{16}H_{13}O_2C_2H_3O$.

Si riserba studiar meglio questo corpo, e l'azione degli organo-zinco-composti su altri chinoni.

E. Schunck—*Sull'indagopurpurina e indirubina*, p. 528.

L'A. dice che l'indago-purpurina, ottenuta dall'azione degli acidi sull'indican è identica alla indirubina preparata per l'azione del cloruro di acetile, tricloruro di fosforo e fosforo sull'isatina. Ha la stessa composizione dell'indago blù a cui è isomero.

A. Wynter Blyth. — *Sulla composizione del latte di vacca*, p. 530.

Questa nota si occupa:

1° Della separazione di due alcaloidi normali fra i costituenti del latte.

2° Della separazione di una terza sostanza, un pò amara, di forte potere riduttore, che l'autore ritiene un glucoside derivato dalle piante di cui le vacche si cibano.

3° Di una più completa determinazione dei diversi costituenti del latte.

W. H. Watson. — *Degli effetti dell'alcool sulla saliva ed altri liquidi digestivi*, p. 539.

T. E. Thorpe — *Contribuzione alla teoria della distillazione frazionata*, p. 544.

R. S. Dale e C. Schorlemmer—*Sulla trasformazione dell'aurina in trifenilpararosanilina*, p. 562.

La soluzione acquosa di metilammina agisce sull'aurina a 125°, trasformandola quasi interamente in una materia colorante che ha tutte le proprietà della trimetilrosanilina. La trimetilammina agisce pure convertendo l'aurina in una materia color porpora.

Per altre ricerche gli A. conchiudono che i cosidetti colori di anilina, possono essere tutti ottenuti dal fenol.

Th. Carnelley e W. Carleton — *Sulla determinazione del punto di ebollizione di certi metalli e sali metallici superiore al maximum del termometro a mercurio*, p. 563.

I. H. Gladstone e A. Tribe. — *Sulle coppie secche di rame e zinco e su altri analoghi agenti*, p. 567.

R. Warington. —*Determinazione dell'acido nitrico a mezzo dell'indago*, p. 578.

Questo metodo specialmente è riferibile all'analisi delle acque.

E. Schunck. — *Sulla porpora degli antichi*, p. 589.

H. T. Brown e I. Heron. — *Contribuzione alla storia dell'amido e sue trasformazioni*, p. 596.

S. W. Pickering—*Dell'azione dell'acido cloridrico sul biossido di manganese*, p. 654.

L'A. con varie esperienze dimostra, che una soluzione di biossido di manganese in HCl concentrato, se viene diluita con acqua, precipita una mistura di ossidi di indefinita composizione, e che il più alto grado di clorurazione del manganese è Mn_2Cl_6 e non $MnCl_4$.

B. C. Brodie— *Sulla decomposizione dell'unità di peso x effettuata da Victor Meyer*, p. 673.

R. S. Dale e C. Schorlemmer — *Sulla safranina*, p. 682

La safranina che gli A. ottengono dall'ossidazione della malvina con MnO_2 ed H_2SO_4, dicono differente da quella ottenuta da Hoffman e Geyger dall'ortotoluidina. Il cloruro della prima avrebbe la formola $C_{20}H_{19}N_4Cl$ e quello della seconda: $C_{21}H_{21}N_4Cl$, cioè un omologo superiore, anologamente alle rosaniline, come ha trovato Fischer.

Si riserbano studiar meglio la composizione di questa sostanza.

R. S. Dale e C. Schorlemmer — *Sull' acido suberico e arzelaico* p. 684.

Gli autori preparano qusti acidi per l'ossidazione del sovero con acido nitrico. Dalla distillazione secca con calce, ottengono un olio, che per l'acido arzelaico comincia a bollire a 100°, punto di ebollizione del normale eptane e va fino a 360°, e per l'acido suberico, comincia a 124°, temperatura in cui bolle l'octane, e va a 360°. Da entrambi si ricava una porzione bollente fra 180-220°, che fonde alla temperatura del suberone, e che scaldata con acido nitrico dà nitrocomposti ed un acido cristallino che non è acido ossalico nè succinico, ma forse un misto di acidi omologhi della serie superiore.

Concludono da ciò che questi acidi non hanno l'analoga costituzione dei loro omologhi superiori.

I. Stenhouse e C. Groves. — *Sulla gardenina* p. 628.

Gli A. estraggono dalla resina della *gardenia lucida* una sostanza, che purificano cristallizzandola dal cloroformio e quindi dall'alcool, essa fonde a 163-164° ed ha la composizione $C_{14}H_{12}O_6$; la chiamano gardenina.

Hanno pure ricavato un olio volatile, che bolle a 157°-160°, della composizione $C_{10}H_{16}$, che è un terpene.

La gardenina, per l'azione dell'acido nitrico, si converte in una sostanza cristallina rossa, insolubile in acqua ed acidi diluiti, molto negli alcali. A questa danno il nome di acido gardenico della formola $C_{14}H_{10}O_6$.

Hanno da questo preparato un composto acetilico, l'acido acetilgardenico, e l' acido idrogardenico, avuto dall' acido gardenico di una soluzione acquosa di acido solforoso.

W. Ramsay. — *Sul calore di formazione dell'anilina, pirolina toluidina, lutidina, piridina, dipicolina, pirrol, glicerina e furfurol*, p. 696.

L'A. lo determina indirettamente desumendolo dal calore che svilupperebbe tutto il C e l'H che entrano nella molecola del dato corpo, qua-

lora si ossidassero allo stato di CO_2 e H_2O, meno il calore di ossidazione del corpo in esame; così trova:

anilina	2747	calorie	toluidina	1281	calorie
picolina	5753	»	lutidina	7184	»
dipicolina	8084	»	piridina	7117	»
glicerina	1364	»	pirrol	4056	»
furfurol	5985	»	—	—	

W. L. Wills — *Sul peso atomico del tellurio*, p. 704.

L'A. determina con molta accuratezza, il peso atomico del tellurio, desumendolo dal biossido di tellurio, ottenuto dal metallo per l'acido nitrico e per l'acqua regia, e dall'analisi del bromuro di tellurio e potassio.

Lo trova eguale a quello dato da Berzelius, e quindi incompatibile, col peso teorico assegnato da Mendelejeff.

R. Sugiura e H. Baker — *Sul vanadato di magnesio*, p. 713.

L'A. prepara ed analizza questo sale a cui assegna la formola: $3MgO,5V_2O_5+28H_2O$; ne determina la forma cristallina, e lo dice dimorfo.

W. H. Perkin. — *Sulla malvina e materie coloranti che ne derivano*, p. 717.

L'A. analizzando meglio il cloridrato di malvina, secco a 150°, trova la sua formola: $C_{27}H_{24}N_4.2HCl$ e non quella che vi si attribuiva nell'ultima sua nota con C_{26}.

Analogamente alla rosanilina, ha preparato varii sali, che danno diverse materie coloranti, così:

Con l'acido solforico fumante, dà un solfo-acido che forma sali violetti. Per l'azione del calore produce altra sostanza su cui sono rivolti i suoi studi. Col ioduro di etile, a 100°, si ottiene del iodidrato di malvina ed un derivato etilico.

L'autore, dalla *mauve* commerciale, preparata con anilina bollente a bassa temperatura, isola una materia colorante, a mezzo dell'alcool bollente leggermente acidulato, che trova della stessa composizione della *malvina*, ma differente per la maggiore sua solubilità e quella dei suoi sali nell'alcool. Propone di chiamarla pseudo-malvina. Ne prepara e descrive il cloridrato.

Ossidata dà una sostanza che chiama parasafranina, analogamente al prodotto di ossidazione della malvina che è la safranina: prepara pure di questa base il nitrato.

H. Armstrong. e W. Tilden. — *Sull'azione dell'acido solforico sugli idrocarburi della formula* $C_{10}H_{16}$, p. 733.

Gli autori hanno osservato, tra gli altri fatti, che l'azione varia secondo la temperatura e la concentrazione dell'acido, che per maggior concentrazione di questo ed un aumento di temperatura, i terpeni perdono più facilmente l'attività ottica.

H. Baker. — *Uno studio di certi casi d'isomeria*, p. 760.

V. O.

J. Liebig's Annalen der Chemie.

Bd. 196, 197, 198, 199, 200.

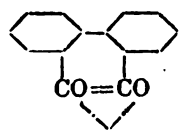
G. Schultz — *Sulla costituzione del fenantrene,* p. 1.

L'autore prova che l'ac. diammidodifenico ottenuto dall' ac. difenico, è identico con quello avuto dall'acido metanitrobenzoico.

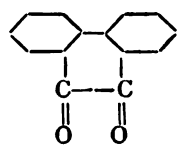
Egli spiega il fatto della formazione di un isomero della benzidina fus. a 157°, osservato da Struve distillando con calce il suo amidoacido, ammettendo che quest'ultimo nelle condizioni in cui venne distillato, verso 170° subisce una tale modificazione da non fornire più benzidina ma il suo isomero. Dalle esperienze dell'autore risulta inoltre che l'acido difenico è l'acido diortodifenildicarbonico, e che quindi il fenantrenchinone e il fenantrene sono da considerarsi come diortocomposti. Ad analoghe conclusioni avevano condotto le esperienze di Anschütz e Japp.

R. Anschütz e G. Schultz — *Sul fenantrenchinone,* p. 32.

Gli autori si occupano della preparazione del fenantrene puro e del fenantrenchinone, e studiano poi il comportamento del fenantrenchinone cogli alcali acquosi e colla calce e cogli alcali alcoolici. Gli autori pel fenantrenchinone a preferenza della formola di Graebe:



accettano l'altra formola:



e mettono in relazione il benzile col fenantrenchinone, l'acido benzilico col difenilenglicolico, l'acido benzoico col difenico, la benzilimmide col fenantrenchinonimmide.

Em. Schöne—*Ricerche sperimentali sul perossido d'idrogeno,* p. 58.

R. S. Dale e C. Schorlemmer — *Sull'aurina* (2ª comunicazione) p. 75. V. Gazz. chim. ital. t. X, p. 165.

C. Boettinger — *Contribuzione alle conoscenze dell'acido piruvico,* p. 92.

Ecco le conclusioni a cui giunge l'autore.

1. La quantità di acido piruvico generata dall'acido glicerico è così piccola da non permettere di trar profitto di questo modo di formazione per dedurne una formola costituzionale.

2. La riconosciuta identità dell' acido solfolattico dal piruvico e di

quello dall'ac. α-cloropropionico, è un esempio della natura acetonica dell'ac. piruvico (l'ac. piruvico si comporta coll'idrogeno solforato come il gliossilico).

3. L'ac. piruvico possiede la formola razionale: $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array}$.

Comunicazioni dal laboratorio chimico dell'università di Kasan p. 109.

28. **P. e A. Saytzeff** — *Sull'allildipropilcarbinol.* V. G. ch. t. IX, 220.

29. **A. Schirokoff ed A. Saytzeff** *Sull'allildietilcarbinol.*

J. Lermontoff — *Sull'azione del ioduro di butile terziario sull'isobutilene in presenza di ossidi metallici*, p. 116.

D. Pawlow — *Sul tetrametiletilene e i suoi derivati e sulla struttura chimica del pinacone*, p. 122.

R. Laiblin — *Sulla nicotina e l'acido nicotinico*, p. 129.

L'a. dà un metodo per ottenere la nicotina pura in quantità, e poi procede all'esame dell'ac. nicotinico $C_6H_5NO_2$ e dei suoi derivati. Egli considera questo acido come acido piridincarbonico e ne tenta la sintesi, ma senza successo.

Fr. Mohr — *Sulla natura della coesione e suo significato chimico*, p. 183.

F. Beilstein e A. Kurbatow — *Sulle cloro- e cloro-nitroaniline*, p. 214. V. Gaz. ch. t. IX, p. 174 e 177.

E. Schöne — *Ricerche esperimentali sul perossido d'idrogeno*, p. 239.

V^a parte. *Sul comportamento dell'acqua ossigenata con l' ozono e col cloro.*

Nella scambievole scomposizione dell'ozono e dell'acqua ossigenata, ambidue perdono eguali quantità d'ossigeno, mentre il gas in cui il primo è presente si espande per un volume eguale alla somma dei volumi di ossigeno sciolto da ambo i corpi. La quantità di ossigeno svolta nella reazione del cloro e dell' acqua ossigenata è doppia della quantità che l'ultima contiene in eccesso sull'acqua.

F. V. Spitzer — *Sulle conoscenze del cloruro di canfora*, p. 259.

L'autore ha preparato questo composto per l'azione del cloruro fosforoso sulla canfora.

F. Clausnizer — *Su alcuni ossicloruri di solfo*, p. 265.

L'autore riferendosi a certe esperienze di Rose su questo soggetto, pensa che il « liquido madre » di questo chimico consiste dei prodotti di decomposizione di una piccola quantità di $S_2O_3Cl_4$ che era formato e che ogni altra cosa era anidride solforica inalterata. Egli ha inoltre esaminato un numero di complicati composti di selenio simili all'ossitetracloruro di solfo-selenio, e il comportamento dell'idrossilcloruro di solforile con i cloruri di titanio, antimonio, stagno e silicio.

C. Liebermann e O. Hörmann — *Sulle materie coloranti e lo zucchero glucosico delle bacche gialle*, p. 299.

Gli autori non considerano come identiche le materie coloranti delle bacche e del fusto del quercitrone. Le bacche specialmente quelle del *Rhamnius infectorius* e *tinctoria*, anco quando si mantengono per molti anni in riposo contengono circa il 12 % di pigmento glucoside in aggiunta ad una piccola quantità di materia colorante libera.

Il glucoside difficilmente solubile nell'alcool è sempre la xantoramnina di *Kane* e corrisponde alla formola $C_{48}H_{66}O_{29}$. Il glucoside più solubile, la *β*-ramnegina di *Schutzenberger*, non può ancora essere considerata come sufficientemente stabilita. La xantoramnina per l'azione degli acidi si scinde in ramnetina ed isodulcite, zucchero che si forma per scissione della quercitrina.

L'isodulcite è anco contenuto nel glucoside più solubile.

La ramnetina ha la formola $C_{12}H_8O_3(OH)_2$, stabilita pel primo da Schutzenberger. La xantoramnina e la ramnetina non sono identiche colla quercitrina e la quercetina. La ramnina di Lefort non preesiste, ma si forma per l'azione di un fermento sopra uno dei glucosidi ed è essa stessa un glucoside.

P. Weselsky e R. Benedikt — *Sugli azofenoli*, p. 339.

Gli A. esaminano il para- (fus. a 204°) e l'orto- (f. 171°), azofenol e taluni loro derivati. Essi non sono riusciti a preparare il meta-azofenol.

G. Niederist — *Sull'azione dell'acqua sui composti aloidi dei radicali alcolici*, p. 349. (2° parte).

Le ricerche dell'a. confermano la di lui prima opinione che i composti aloidi dei radicali mono- e bi- valenti trattati con eccesso di acqua possono quasi sempre essere convertiti in alcole.

L. Schreiner — *Sui punti di ebollizione degli eteri (ester) e degli etileteri degli ossiacidi*, p. 1. Bd. 197.

Tutti gli eteri *(ester)* degli ossiacidi bollono quasi alla stessa temperatura come i loro etileteri. Se un etere *(ester)* d'ossiacido è convertito nel corrispondente metiletere il punto d'ebollizione si abbassa come quando un alcole normale è convertito nell'etere metilico.

Comunicazioni del laboratorio dell'Università di Halle. a. S.

102. **T. Götschmann** — *Sulle metil e dimetildiacetonammine*, p. 27.

Le esperienze fatte dall'a. riguardano l'az. della dimetilamina e della monometilamina sull'acetone, e lo studio dei sali delle basi chetoniche formatesi. Da esse si deduce che le basi amminiche agiscono sull'acetone in modo analogo all'ammoniaca generando basi chetoniche.

Comunicazioni del laboratorio chimico della scuola politecnica di Delft.

13. **A. C. Oudemans jr** — *Contribuzioni alle conoscenze della chinamina*, p. 48.

L'A. dà la preferenza alla formola prima proposta per la chinamina da Hesse, $C_{20}H_{26}Az_2O_2$. Egli descrive le seguenti reazioni come caratteristiche, per lasciare riconoscere anco piccolissime quantità di chinamina; 1. Se una goccia di una soluzione di un sale di chinamina si lascia cadere con cura sopra l'acido solforico concentrato (contenente tracce di ac. nitrico) nel punto dove i due liquidi vengono in contatto appare una colorazione bruno castagna se il liquido è molto concentrato, e una colorazione aranciata se il liquido è diluito. Diluendo il miscuglio lentamente con acqua diventa prima porporino e poi rosso-roseo. 2. Se si scrivono con una penna d'oca sopra un foglio di carta bianca ordinaria talune lettere con una soluzione non concentrata di chinamina in un *leggiero* eccesso di ac. solforico e si pone la carta colla parte scritta sopra un vetro d'orologio che contiene poco acido solforico concentrato e

qualche granulo di clorato potassico, dopo taluni secondi lo scritto diventa bruno od olivastro. Se si allontana ora la carta e si lascia a sè dopo un tempo più o meno breve, lo scritto assume una colorazione rosea. Se un grande eccesso di ac. solforico concentrato è stato aggiunto alla soluzione di chinamina prima dell'azione del perossido di cloro, il coloramento oliva si osserva più rapidamente e per l'esposizione all'aria si ha colorazione azzurra o azzurro-nera secondo la concentrazione. Umettando allora con un paio di gocce di acqua essa diventa rosso-rosea, e inversamente il colore roseo si può far diventare azzurro particolarmente negli orli toccandoli leggermente con ac. solforico concentrato. Le dette reazioni col perossido di cloro non si osservano con gli alcaloidi di chinina, chinidina, cinconina, cinconidina, chinicina, e cinconicina.

L'A. nel resto della sua memoria si occupa dei sali della chinamina e del potere rotatorio specifico di essa.

Comunicazioni del laboratorio chimico dell'Università di Kāsan.

30. **C. Rjabinin ed A. Saytzeff** — *Sul diallilisopropilcarbinol*, p. 70.

31. **A. Semljanitzin e A. Saytzeff** — *Sulla storia dell'ac. ossivalerianico che si forma per ossidazione dell'allildimetilcarbinol*, p. 72.

Gli A. dall'ac. ossivalerianico $(CH_3)_2COH.CH_2CO_2H$ per elininaz. d'acqua, seguendo il noto metodo di Frankland, ottengono ac. angelico identico coll'ac. ottenuto da Neubauer per ossidazione dell'ac. valerico dall'alcole amilico di fermentazione. Da ciò deducono che anco l'idrossiacido, il quale secondo le ricerche di Miller si genera come prodotto intermedio per la formazione dell'acido angelico dal valerico è identico con il loro ac. ossivalerianico. L'eliminazione dell'acqua viene espressa dagli A. colla seguente equazione:

$$(CH_3)_2 : C.OH.CH_2.CO_2H - H_2O = (CH_3)_2 : C : CH.CO_2H$$

F. **Beilstein e A. Kurbatow** — *Sul comportamento, di taluni nitrocorpi verso l'idrogeno solforato*, p. 75.

Come risultato generale delle ricerche degli A. si ha che le trisostituite cloronitrobenzine di struttura asimetrica non vengono ridotte dall'idrogeno solforato.

I. Kachler — *Studi sui composti del gruppo della canfora* (sesta parte), p. 86.

L'A. esamina la borneocanfora e i suoi costituenti, studia l'azione dell'acido nitrico, del pentacloruro di fosforo e degli acidi cloridrico e bromidrico sul borneol e studia poi comparativamente l'azione degli stessi agenti sul borneol artificiale. Dalle sue ricerche l'a. deduce una conferma della asserzione già stabilita da Montgolfier che il borneol naturale è identico col borneol artificiale preparato dalla canfora.

I. Habermann — *Sulla glicirrizina* (1ª parte), p. 105.

Dalle ricerche dell'a. si deduce che:

1. Nella liquirizia è contenuto un acido particolare azotato in forma di sale;

2. l'acido è tribasico e forma sali neutri ed acidi;

3. tra questi sali, quelli acidi di potassio e di ammonio sono specialmente distinti per la loro tendenza a cristallizzare e per il loro sapore dolce.

4. Probabilmente sono i sali ammonici dell'acido glicirrizzico che danno il sapore dolce particolare alla liquirizia.

F. V. Spitzer — *Sopra un canfene derivato dalla canfora e sulla sintesi dei suoi omologhi,* p. 126.

E. Schöne — *Ricerche esperimentali sul perossido d'idrogeno,* p. 137. (sesta parte)

Sul comportamento del perossido d'idrogeno colla corrente galvanica.

L'A. deduce dalle sue esperienze che il perossido d'idrogeno non è un elettrolito, ma che nelle sue soluzioni (acidulate) l'acqua (o più accuratamente l'acido) solo è soggetto all'elettrolisi; che la decomposizione del perossido nel liquido elettrolitico è un processo secondario, il quale consiste in ciò che ambo i prodotti elettrolitici della decomposizione dell'acqua nello stato nascente esercitano un'az. riducente sul perossido d'idrogeno presente attorno gli elettrodi. Una formazione di perossido d'idrogeno non ha luogo durante l'elettrolisi dell'acqua. L'A. accenna in una nota, che il permanganato, l'acido cromico e l'acqua di calce come reagenti pel perossido d'idrogeno richiedono d'essere usati con precauzione.

Come infallibili e come sensibilissimi reagenti si devono ritenere secondo l'a. senza dubbio le combinazioni proposte da Schönbein.

1) di ioduro potassico, amido e solfato ferroso; 2) la tintura di guaiaco e l'estratto di malto.

Nessun corpo è noto che con esse combinazioni dia le stesse reazioni che dà l'acqua ossigenata, ed esse ne mostrano la presenza in modo netto anco alla dose di un ventimilionesimo.

E. Erlemmeyer — *Sui due isomeri bromuri,* $C_3H_6Br_2$, p. 169.

Le più favorevoli condizioni per la formazione del bromuro di trimetilene sono: 1) la conservazione del rapporto più grande possibile di acido bromidrico secco, al bromuro d'allile secco, finchè la reazione è completa; 2) una temperatura di 30-40°.

H. Schiff — *Sugli ossicloruri e i cloruri di tungsteno,* p. 185. V. Gaz. chim. t. IX, p. 277.

N. Menschutkin — *Sull'influenza dell'isomeria degli alcoli e degli acidi sulla formazione degli eteri composti,* p. 193 (2ª parte).

Zd. H. Skraup e G. Vortmann — *Intorno alle conoscenze della cinconidina,* p. 226.

Gli A. esaminano la base pura a cui danno la formola $C_{19}H_{22}Az_2O$ invece di $C_{20}H_{24}Az_2O$, e poi esaminano anco il cloroplatinato: $C_{19}H_{22}Az_2O(HCl)_2.PtCl_4+H_2O$, il cloridrato $C_{19}H_{22}Az_2OHCl+H_2O$; il solfato neutro $(C_{19}H_{22}Az_2O)_2H_2SO_4$; studiano l'ossidazione della cinconidina con permanganato potassico e si occupano finalmente della preparazione e delle proprietà della cincotenidina $C_{18}H_{20}Az_2O_3+3H_2O$.

La formazione dalla cincotenidina è spiegata colla eguaglianza:

$$C_{19}H_{22}Az_2O+4O=C_{18}H_{20}Az_2O_3 + CH_2O_2$$

cinconidina cincotenidina ac. formico

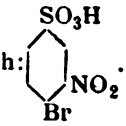
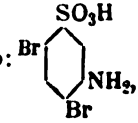
Dr. O. ed F. Zeidler — *Sull'azione dei mezzi ossidanti sugl' idrocarburi della serie* $C_{18}H_{24}$, p. 243.

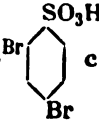
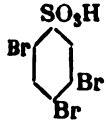
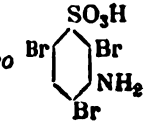
L'azione dei diversi agenti ossidanti differisce quantitativamente, e non qualitativamente. Il permanganato potassico, specialmente in soluzioni alcaline, agisce più energicamente e dà miglior rendimento di acidi

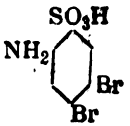
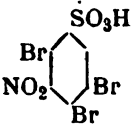
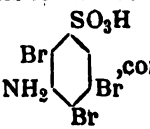
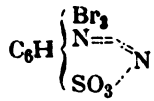
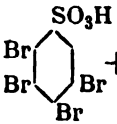
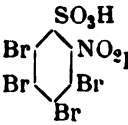
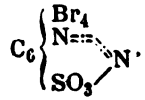
bibasici, mentre l'acido cromico e il bicromato potassico mescolato con acido solforico dà principalmente acidi monobasici frammisti a piccole quantità di acidi bibasici. Gli acidi bibasici sono in tutti i casi gli stessi.

Comunicazioni dal laboratorio chimico di Greifswald:

L. Spiegelberg—*Sugli acidi nitro-, amido-, e bromosolfobenzolici*, p. 257.

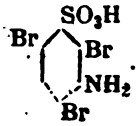
L'autore sciogliendo la bromobenzina in acido solforico ottiene l'acido parabromobenzolsolforico, il quale per nitrazione dà l'acido *nitroparabromosolfobenzolico*, la cui struttura è secondo Goslich:  . Prepara l'acido *amidobromosolfobenzolico* corrispondente, che è in aghi contenenti 1 mol. d'acqua e decomponibili col calore e ne esamina il sale potassico che contiene una mol: d'acqua ed è in tavole rossastre, il sale di bario che ha la formola $(C_6H_3NH_2Br.SO_3)_2Ba+H_2O$, il sale di calcio che contiene $2H_2O$, il sale di piombo che è anidro e il sale d'argento che contiene 1 $^1/_2$ H_2O. Dall'amidoacido, per sostituzione di Br all'NH_2, ebbe l'ac. *dibromosolfobenzolico* $C_6H_3\overset{1}{S}O_3H.\overset{3}{B}r.\overset{4}{B}r+3H_2O$ che forma i sali di piombo e di bario con $2H_2O$. Dal sale potassico secco di quest'ultimo acido prepara il cloruro $C_6H_3.Br_2.SO_2Cl$ fus. a 34° e l'amide corrispondente fus. a 175°. Dall'ac. amidobromosolfobenzolico per l'azione del bromo lo Spiegelberg prepara poi l'ac. *amidodibromosolfobenzolico*:  , il cui sale potassico contiene H_2O, mentre il sale di piombo è anidro e quello di bario contiene $6H_2O$.

L'A. prepara inoltre: 1°) l'acido *dibromosolfobenzolico*  che è in aghi igroscopici e che forma un sale di bario contenente H_2O, un cloruro fusib. a 79° ed un'amide fus. a 190°; 2°) l'ac. *tribromosolfobenzolico*  $+ 3H_2O$, che quando è anidro fonde a 140°, che scaldato con acqua dà tribromobenzina f. 44°, che forma un sale potassico con H_2O, un sale di bario con $3H_2O$, un cloruro fusibile ad 85,5° ed un'amide fus. a 223°; 3°) l'ac. *amidotribromosolfobenzolico*  $+ H_2O$ di

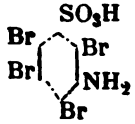
cui i sali ammonico e potassico contengono H_2O, i sali piombico e baritico contengono $9H_2O$; 4°. l'acido *ammidodibromosolfobenzolico* 
(anidro) e i sali ammonico (con H_2O), potassico (con $2H_2O$), baritico (con H_2O), calcico (con 3 e $4H_2O$,) piombico (con H_2O), argentico (anidro); 5°. l'ac. *nitrotribromosolfobenzolico*  $+ 3H_2O$ che quando è anidro fonde a 140-141° che forma un sale ammonico ed un sale potassico anidri, un sale baritico con $3H_2O$, un sale calcico con 4,5 acqua, un sale di piombo con $6H_2O$, un sale d' argento con H_2O, un cloruro fusibile 143° ed un' ammide fusibile a 260°, con imbrunimento; 6°) l'ac. *ammidotribromosolfobenzolico*  , con 1 e 1,5 H_2O che forma un sale ammonico anidro, un sale potassico con H_2O, un sale baritico anidro, un sale calcico con 3,5 H_2O, un sale di piombo con $2H_2O$, un sale d' argento con $1/2\ H_2O$ ed il diazocomposto  ; 7° l'ac. *tetrabromosolfobenzolico*  $+ 2H_2O$ che fonde a 168-169° e che forma un sale ammonico anidro, un sale potassico con H_2O, un sale baritico con H_2O, un sale calcico con $3H_2O$, un sale di piombo con $3H_2O$, un sale argentico con $1/2\ H_2O$, un cloruro fusibile a 119-120°, un'ammide che imbrunisce rammollendosi a 240°. 8°) l'acido *nitrotetrabromosolfobenzolico*  H_2O, che fonde a 171-173° il quale forma un sale ammonico anidro, un sale potassico con H_2O, un sale baritico con 4 e con $9H_2O$, un sale calcico con H_2O, un sale piombico con $2H_2O$, un cloruro fus. a 172-173°, un' ammide che imbrunisce rammollendosi verso 260°; 9°) l'ac. *ammidotetrabromosolfobenzolico* corrispondente al precedente nitroacido contenente $2H_2O$, che comincia a decomporsi a 130° e che dà un sale potassico con H_2O, un sale baritico con H_2O, un sale calcico con $2H_2O$, un diazocomposto della formola: 

Heinzelmann e Spiegelberg — *Sull'acido pentabromosolfobenzolico*, p. 306.

Gli autori preparano l' ac. pentabromosolfobenzolico partendo dall' ac. amidotetrabromosolfobenzolico accennato nella memoria precedente, mentre Beckurts e Langfurth lo avevano preparato partendo dall' acido



Gli autori trovano che il loro acido si rammollisce a 140° e si decompone 190°, forma un sale potassico anidro, un sale baritico con H_2O, un cloruro fus. a 153-154° ed un'ammide che s'imbrunisce senza fondere a 245° e trovano che il loro acido è facilmente solubile nell'acqua e forma sali difficilmente solubili. Osservano inoltre che l' ammidoacido



dà anco lo stesso acido pentabromurato e dicono che le differenze tra i loro risultati e quelli di Beckurts e Langfurth si devono al fatto che questi ultimi avevano in mani non acido pentabromurato puro, ma un miscuglio di esso con acido tetrabromurato.

M. Ballo — *Sull'azione dei mezzi disidratanti sull' acido canferico e la sua amide*, p. 321.

L'A. tenta di ottenere il nitrile dell'acido canferico che possiede la composizione empirica della nicotina. Egli ottiene una piccola quantità di un nitrile: $C_{10}H_{14}N_2$ che è un corpo cristallino, incoloro, e che nello stato puro è probabilmente inodoro. Esso è insolubile nell'acqua, solubile nell'etere e nell'alcoole, e sublima tra 125 e 130° senza fondere.

Bollito con potassa si scioglie, senza dubbio saponificandosi.

L'A. dopo avere descritto le esperienze da lui istituite, discute sulla formola della canfora.

A. Bernthsen — *Sulle conoscenze delle amidine e tiamidi di acidi organici monobasici*, p. 341.

L'A. descrive in questa memoria gli eteri degli immidotioacidi.

Zd. H. Skraup — *Sulla composizione della cinconina*, p. 352.

I risultati analitici ottenuti dall' autore concordano con la formola $C_{19}H_{22}Az_2O$ meglio che con quella generalmente accettata $C_{20}H_{24}Az_2O$. Lo Skraup esamina non solo la cinconina pura, ma il cloroplatinato, il solfato neutro, il cloridrato, il jodidrato, e poi la cincotina (idrocinconina di Caventon e Willm) che egli scrive $C_{19}H_{24}Az_2O$ e i sali corrispondenti.

Zd. H. Skraup—*Sui prodotti d'ossidazione della cinconina*, p. 374.

L'A. esamina la produzione della cincotenina $C_{18}H_{20}Az_2O_3$ per l'azione del permanganato di potassa sulla cinconina. Durante l' ossidazione si produce un acido volatile che è puro acido formico. L'a. spiega la formazione dell'acido formico colla eguaglianza:

$$C_{19}H_{22}Az_2O+O_4=C_{18}H_{20}Az_2O_3+CH_2O_2$$

e trova nelle quantità dei prodotti d' ossidazione avute una conferma alla sua formola per la cinconina.

Comunicazioni del laboratorio chimico di Greifswald.

O. Zander — *Sugli ac. ammidodisolfobenzolici*, p. 5. Bd. 198.

L'A. fa lo studio degli acidi amidodisolfobenzoici che ottiene scaldando i tre acidi ammidosolfobenzolici con acido solforico fumante.

A. R. Leeds — *Sull'influenza del volume e della temperatura per la preparazione dell'ozono, con la descrizione di un nuovo ozonizzatore*, p. 30.

Alla temperatura di + 6° non sembra formarsi ozono. Da questo punto il rendimento di ozono monta finchè la temperatura raggiunge i 24°, oltre di che il massimo raggiunto diminuisce in modo completamente eguale. Il prodotto massimo ottenuto era di mg. 1,86 per litro d'aria cioè cc. 0,87. Nella preparazione dell'ozono mediante la lenta combustione del fosforo l'a. usa invece di acqua una soluzione di bicromato potassico mescolata con acido solforico e aspira o *spinge* una corrente di aria sul fosforo, come prima propose Riche. Per i necessarii tubi egli *trova* una certa qualità di « Kerite » fatta da A. G. Day, come il migliore materiale.

Comunicazioni del laboratorio dell'Università di Halle a S.

102. **W. Heintz** — *Sui prodotti d' ossidazione della di- e triacetonammina, particolarmente sugli ac. ammidodimetilacetico, amidodimetilpropionico, e immidodimetilacetodimetilpropionico*, p. 42.

103. **W. Heintz** — *Sui cromati della triacetonammina*, p. 87.

104. **W. Heintz** — *Composto platinico del cloridrato d'urea*, p. 91.

G. Wolfram — *Sulla preparazione dell'ac. perbromico*, p. 95.

L'A. trova che l'ac. perbromico non si forma col processo di Kämmerer.

Ricerche dal laboratorio del prof. T. Zincke.

I. **M. Rhalis** — *Sull'ac. ortobromobenzoico*, p. 99.

II. **T. Zincke** — *Ricerche sui corpi della serie dell'idrobenzoina e dello stilbene*, p. 115. *(2ª parte)*

III. **A. Breuer e T. Zincke** — *Ricerche sopra i corpi della serie dell'idrobenzoina e dello stilbene (3ª parte). Sui corpi che si generano per l'azione dell' ac. solforico diluito dall'idro e dall' isoidrobenzoina*, p. 141.

T. Zincke — *Considerazioni teoriche sull'isomeria tra idro- ed isoidrobenzoina. Isomeria fisica*, p. 191.

In questa memoria l'a. discute come la quistione della isomeria fisica non è spiegata da un diverso aggruppamento o da diversa posizione delle molecole. Egli suggerisce di ammettere molecole fisiche differenti consistenti di molecole chimiche identiche.

C. Böttinger — *Contribuzione alle conoscenze dell'acido gliossilico*, p. 203.

Le ricerche dell'a. conducono alle seguenti conclusioni:

1. Il passaggio dell'ac. gliossilico in ac. ossalico e ac. glicolico è connesso alla scomposizione di un sale di composizione definita.

2. Con l'ac. cianidrico e col solfidrico l'ac. gliossilico mostra il comportamento del suo omologo « l'ac. piruvico ».

3. L'ammoniaca converte l'ac. gliossilico in ac. ammidogliossilico, e l'anilina lo converte in ac. anilgliossilico.

4. L'ac. gliossilico si comporta come un'aldeide.

5. L'ac. gliossilico si distingue dall'ac. piruvico par la sua piccola tendenza alla condensazione, dovuta alla mancanza di un resto idrocarbonato (metile).

L'A. esamina il glicolato di calcio e trova contro i dati di Debus e di Fahlberg che il sale quando si deposita dalle soluzioni diluite ha la formola: $(C_2H_3O_3)_2Ca+4H_2O$ e quando si depone da soluzioni concentrate ha la formula $(C_2H_3O_3)Ca+3H_2O$.

E. Dieck e B. Tollens — *Sugl'idrati di carbonio dell'Helianthus tuberosus, particolarmente sulla levulina*, p. 228.

Nei tuberi del tartufo bianco esaminati, gli a. trovarono poco o niente inulina invece erano presenti grandi quantità di levulina e di uno zucchero destrogiro.

La levulina ha la composizione espressa dalla formola $C_6H_{10}O_5$ come la gomma, l'amido, la destrina; è otticamente inattiva, si somiglia del resto molto alla gomma ed alla destrina e in contatto con lievito subisce la fermentazione alcoolica. Bollita con acido solforico la levulina dà ac. levulinico. Lo zucchero formato dalla levulina riduce fortemente il liquido di Fehling ed ha un potere rotatorio specifico a sinistra $(\alpha)_D$ a 20° C = 52° riferito alla levulina $e = 47°$ riferito allo zucchero. Nel succo de' tuberi fermentato è stata trovata della mannite insieme a glicerina e una volta ancora dell'acido succinico.

H. Schiff ed F. Masino—*Sugli isomeri acidi nitrosalicilici*, p. 256. Gazz. chim. it. t. IX p. 318.

B. Piria — *Sul diiodonitrofenol*, p. 268.

L'A. ha ottenuto il diiodonitrofenol in due modificazioni isomere: l'una in prismi romboidali giallastri e l'altra in scagliette micacee di color giallo dorato analoghe al joduro di piombo.

C v. Than—*Sull'azione di alte temperature e del vapore di acido carbolico sui corpi organici*, p. 273.

Dall'esperienze dell'a. si conclude che una temperatura di 97° o di 137° C. ritarda bensì in modo rimarchevole la putrefazione ma che alcune specie di bacterie e specialmente i bacterii bacilliformi brevi possono resistere ad esso, cosicchè la putrefazione non è completamente impedita. Se invece il riscaldamento di 137° C. si fa in presenza di vapori di ac. carbolico tutti gli organismi vivi (che han riguardo colle esperienze fatte dall'a.) perdono durevolmente la loro vitalità e pare vengano uccisi. Queste conclusioni confermano i risultati esperimentali del prof. Grace Calvert.

Esperienze sulla determinazione dell'ac. fosforico solubile nei soprafosfati.

I. **E. Wein, L. Rösch e J. Lehmann** — *Soprafosfati del commercio*, p. 290.

II. **E. Wein** — *Soprafosfati da materiale chimicamente puro*, p. 307.

J. Volhard — *Separazione e determinazione del manganese* p. 318.

T. E. Thorpe — *Sull'Eptane dal Pinus Sabiniana*, p. 361.

M. Bielefeldt — *Sui derivati dell'isodurol*, p. 380.

C. Zimmermann—*Separazione dei metalli pesanti del gruppo del solfuro d'ammonio*, p. 1. Bd. 199.

J. Jobst ed O. Hesse — *Sulla scorza di coto e i suoi costituenti caratteristici*, p. 17.

Questa scorza probabilmente non è derivata, come le vere cincone da una rubiacea, ma da una pianta delle laurinee o delle terebentinacee. Essa contiene un principio che gli a. chiamano *cotoina* $C_{22}H_{18}O_6$, di cui sono estesamente descritti le reazioni e i derivati.

W. Spring — *Sulla non esistenza dell'ac. pentationico*, p. 97.

La sostanza fin qui ritenuta come ac. pentationico è solamente ac. tetrationico. Facendo passare acido solforoso e idrogeno solforato nell'acqua e mantenendo il primo in leggiero eccesso si ottiene un liquido che distintamente scolora l'indaco e che per conseguenza è l' ac. idrosolforoso di Schutzenberger.

W. Spring — *Su taluni nuovi sali basici del solfuro di mercurio*, p. 116.

L'autore ha analizzato il composto prodotto aggiungendo acido tetrationico ad una soluzione acquosa di nitrato mercuroso.

Esso è un corpo giallo, amorfo, fioccoso, insolubile nell'acqua che l'autore considera come un solfato di mercurio tritiobasico. Trattato con acido nitrico si converte gradatamente in un corpo bianco che è trisolfato mono-tiobasico.

R. Benedikt – *Sui bromossilderivati della benzina*, p. 127.

L'A. descrive la formazione del tribromofenolbromo e il suo comportamento coll'alcole, con stagno ed ac. cloridrico, con anilina e fenol, coll'ac. solforico e col riscaldamento.

C. Schorlemmer — *Sulle paraffine normali*, p. 139.

I risultati di queste ricerche mostrano che durante l'azione del cloro sopra l'exane normale dalla mannite si forma un cloruro secondario in gran quantità insieme al primario Le paraffine normali ottenute dall'olio minerale hanno sempre un p. sp. più elevato in confronto alle paraffine da altre sorgenti.

R. S. Dale e C. Schorlemmer – *Sugli acidi suberico ed azelaico*, p. 144.

Trattando sughero con 4 p. di ac. nitrico a 1,30, il liquido chiaro contiene insieme al suberico gran quantità di ac. azelaico, di ac. ossalico e d'altri acidi non ancora esaminati e composti azotati e vischiosi. Il suberone trattato con acido nitrico dà un aldeide dell'acido α pimelico. Gli a. descrivono i pimelati di argento, calcio, e bario.

H. Will. e A. Laubenheimer — *Sul glucoside del seme di mostarda bianca*, p. 150.

La sinalbina ha la composizione: $C_{30}H_{44}Az_2S_2O_{16}$.

Gli autori ne esaminano il comportamento col nitrato d'argento, col cloruro mercurico e colla mirosina.

H. T. Browm e I. Heron—*Contribuzioni alla storia dell'amido e delle sue trasformazioni*, p. 165.

Dopo una descrizione dei risultati avuti dal primo degli a., questi descrivono i metodi che essi hanno usato per la purificazione dell'amido, per la preparazione della colla d'amido, per la preparazione e le ana-

lisi dell'estratto di malto e per le analisi dei prodotti di trasformazione dell'amido. Gli a. poi esaminano il comportamento dell'amido coll'estratto di malto, dando prima una notizia sui cangiamenti subiti per una fredda infusione dell'ultimo, sulla sua fermentazione a freddo e sul suo comportamento a caldo. Essi trovano che l'azione invertiva del fermento di malto è più potente a 55° e cessa di esrcitarsi quasi interamente a 66°. Poi esaminano la natura e le proprietà dell'amido e della cellulosa d'amido, la trasformazione della cellulosa insolubile e la separazione di un secondo corpo; trattano sulla differente glutinosità della colla d'amido come prodotta da leggerissime differenze nella manifattura dell'amido; descrivono il p. sp. dell'amido in forma di pasta, la solubilità della granulosa, l'attività ottica della pasta d'amido e il suo comportamento colla potassa, le proprietà del maltoso e le sue reazioni coll'ac. solforico diluito e coll'estratto di malto, il comportamento dell' ultimo coll' amido che distingue le varie specie di grano, l' azione dell' estratto di malto sopra l'amido schiacciato, sopra la pasta d'amido a freddo, descrivendo la reazione come rapida ed energica; il comportamento dell'estratto di malto sopra la pasta d' amido a caldo a diverse temperature. Gli a. poi trattano sul riconoscimento dell'amido solubile o acroodestrina in presenza di eritrodestrina, sull'influenza della neutralizzazione, sull'attività dell'estratto di malto, sulle molecolari trasformazioni dell' amido. Essi esaminano se la destrosa è un prodotto dell'azione dell'estratto di malto sull'amido e rispondono negativamente, il prodotto formato essendo maltoso, e finalmente discutono sulla natura della diastasi.

K. Heumann — *Su taluni composti ultramarinici*, p. 253.

E. Fischer — *Su composti idrazinici*, p. 281.

L'A. si occupa della descrizione di composti idrazinici della serie grassa.

E. Fischer. e W. Ehrhardt — *Sugli etilderivati della fenilidrazina*, p. 325.

Gli A. descrivono il dietil-difeniltetrazone, l'azofeniletile e l'idrazofeniletile e l'ossidazione della fenilidrazina coll'ossido di mercurio.

O. Hesse — *Sulla composizione e sul comportamento ottico della chinamina*, p. 333.

La formola data dall'a. per la chinamina, è $C_{19}H_{24}N_2O_2$; pel comportamento ottico si ha:

nella sol. fatta con alcole a 97°	$(\alpha)_D$	$= + 104, 50°$
» con cloroformio	$(\alpha)_D$	$= + 93, 50°$
» con acqua ed 1 mol. HCl	$(\alpha)_D$	$= + 116, 03°$
» » 3 » »	$(\alpha)_D$	$= + 117, 18°$

O. Hesse — *Sui licheni orsellici californiani*, p. 338.

Questi licheni contengono semplicemente eritrina insieme a piccolissima quantità di acido roccellico come cromogeno.

O. Hesse — *Sull'amido-metilenpirocatechina*, p. 341.

L' A. ottiene il cloridrato della monammidometilenpirocatechina per l'azione della limatura di stagno ed acido idroclorico sull'ac. nitropiperonilico. La reazione segue secondo l'equazione:

$$C_8H_5(NO_2)O_4+6H=C_7H_5(NH_2)O_2+2H_2O+CO_2$$

Z. H. Skraup — *Sulla chinina*, p. 344.

L'A. ossidando la chinina con permanganato potassico ottiene ac. formico ed una sostanza che egli chiama chitenina e che sembra identica alla diidrossilchinina di Kerner. Egli scrive la *chitenina* colla formola $C_{19}H_{22}N_2O_4+4H_2O$ e l'equazione che la produce nel seguente modo:

$$\underset{\text{chinina}}{C_{20}H_{24}Az_2O_2} + O_4 = \underset{\text{chitenina}}{C_{19}H_{22}Az_2O_4} + \underset{\text{ac. formico}}{CH_2O_2}$$

L'A. pensa che nella chinina si trova un gruppo metossile il quale cagiona la produzione di ac. formico, crede inoltre avere ragioni per ammettere l'esistenza di un gruppo idrossile nella chinina.

Z. H. Skraup — *Sull'omocinconidina*, p. 359.

L'omocinconidina di Hesse, secondo l'a. deve cancellarsi dalla lista degli individui chimici.

R. Fittig ed H. Liepmann - *Sul fluorantene, un nuovo idrocarburo nel catrame di carbon fossile*, p. 1.

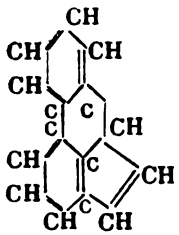
Gli a. ottengono il *fluorantene* puro che bolle a 250-251° sotto 60 mm. di pressione, e la cui densità di vapore conduce alla formola $C_{15}H_{10}$. Ossidato col miscuglio cromico il fluorantene dà ac. difenilenchetoncarbonico e fluorantenchinone. Il 2. resta a formare col fluorantene un composto fus. a 102° e della formola $C_{15}H_8O_2+2C_{15}H_{10}$ decomponibile dall'alcole bollente e dal bisolfito sodico. Il *fluorantenchinone* è in aghi rossi fusibili a 188° e per l'azione ulteriore del miscuglio cromico dà CO_2 ed H_2O. L'ac. *difenilenchetoncarbonico* $C_{14}H_8O_3$ è attaccato appena dal miscuglio cromico e gli a. lo ottengono puro partendo dal miscuglio di fluorantene e pirene; esso coll'acido nitrico fumante dà principalmente un *nitroderivato* $C_{14}H_7.NO_2.O_3$ (in aghi gialli fus. a 245-246° solubili nell' alcole assoluto caldo) il cui sale di bario è in aghi gialli, della composizione $(C_{14}H_6NO_5)_2\ Ba+4H_2O$.

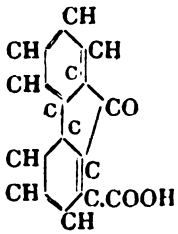
Gli a. danno le condizioni che bisogna seguire per preparare l'ac. isodifenico $\begin{matrix} C_6H_4COOH \\ | \\ C_6H_4COOH \end{matrix}$. *L'etere metilico* è in cristalli triclini, incolori, fusibili a 69°,5. *L'etere etilico* è un liquido denso ed incoloro. L' acido isodifenico col misc. cromico dà ac. isoftalico, acqua e CO_2, cosicchè è diverso dal difenico di Hummel e dal difenildicarbonico di Doebner.

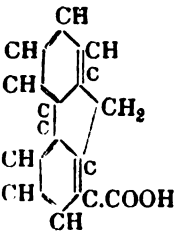
L'ac. *difenilencarbonico* coll'amalgama di sodio dà un acido della formola $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \quad \diagdown CH_2 \\ C_6H_3 - COOH \end{matrix}$ che gli a. chiamano fluorenico, e che è in crist. incolori, solubili nell' alcole caldo, fus. a 245-246° e sublimabili.

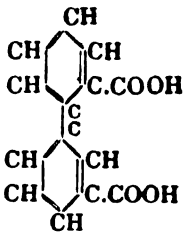
Il sale baritico è in lamine e contiene $3H_2O$, quello calcico è in aghi con 2 1/2 H_2O, l'etere etilico è in prismi incolori fus. a 53°,5. Scaldato con calce l'ac. fluorenico dà CO_2 e fluorene; col miscuglio cromico dà CO_2 ed H_2O; col permanganato potassico in soluz. alcalina dà ac. difenilenchetoncarbonico (trasformazione analoga a quella del fluorene in difenilenchetone).

Gli A. chiudono la loro memoria con osservazioni sulla costituzione dei composti studiati, e danno le seguenti formole:


fluorantene


acido difenilencheton-carbonico


ac. fluorenico


ac. isodifenico

Inoltre gli a. stabiliscono un paralellismo tra i derivati del difenilmetane (benzidrol, benzofenone, ac. benzoilbenzoico, bezilbenzoico) e i risp. derivati del fluorene (alcole fluobenzilico, difenilenchetone, acido di fenilenchetoncarbonico, ed ac. fluorenico).

H. R. Fittig— *Esperienze sugli acidi non saturi. Sugli acidi monobasici con 6 atomi di carbonio*, p. 21.

1) *Allen. B. Howe A. Acido etilcrotonico.*

L'ac. *etilcrotonico* preparato col processo di Frankland e Duppa o con quello di Geuther e Wackenroder, f. a 41° e bolle a 209°. Coll'idrogeno nascente non si altera, si unisce lentamente con HBr in soluzione concentrata e dà il prodotto di addizione $C_6H_{11}Br_2O$ in crist. incolori fus. a 25°. Questo idrobromoderivato coll'amalgama di sodio dà un ac. liquido $C_6H_{12}O_2$, bol. a 194-195°, (corr.) il cui sale di calcio è in lamine splendenti con una mol. d'acqua e meno solubile a caldo che a freddo. Il sale baritico corrispondente è più solubile del calcico e contiene $2H_2O$; l'etere etilico è liquido bol. a 151°,5, d'odore di menta piperita. Ammessso per l'etilcrotonico la formola $CH_3.CH\langle^{C_2H_5}_{COOH}$, l'acido bollente a 149° dovrebbe essere il dietilacetico (secondo gli a. il loro acido non è completamente identico a quello ottenuto da Saytezeff dal cianuro del dietilcarbinol). Gli a. lo chiamano *idroetilcrotonico* e il bromoderivato ac. *bromidroetilcrotonico.*

L'acido bromurato (1 mol.) diluito con 10 p. d'acqua ed addizionato di carbonato sodico (1 mol. secco) si scompone a 0° dando CO_2, amilene $CH_3.CH_2.CH{:}CH.CH_3$, bollente a 37-38° (capace di dare un dibromuro bollente a 178°-180°), poca quantità di acido etilcrotonico e tracce di acido dietossalico. Cosicchè si comporta come l'ac. bromoidrocinnamico. Se si scalda a 100 in tubi chiusi 1 p. di bromoacido con 5 p. d'acqua si produce parimenti CO_2, amilene, HBr ed etilcrotonico e un poco di un acido ossicapronico (dietossalico?). Per l'azione dell'acqua prevale la scomposizione in HBr ed acido etilcrotonico.

L'acido etilcrotonico con bromo dà acido *dibromoidroetilcrotonico*, in grandi cristalli trasparenti, fusibili ad 80°,5 e che con soluzione di car-

bonato sodico o con acqua a 100° si scompone dando CO_2, amilene bromurato, bollente attorno a 112°; (C_5H_9Br), che sembra ossidarsi facilmente, acido etilcrotonico, ed un acido fusibile a 141°.

Quest'ultimo corrisponde alla formola $C_6H_{12}O_4$ di un acido diossicapronico, omologo al glicerinico, e gli a. lo chiamano *exerinico*. Lo si ottiene per ripetute agitazioni della soluzione acquosa con etere, ed è in prismi romboidali, incolori, facilmente sol. in alcool ed acqua.

Il sale di calcio è solubilissimo, e disseccato è come gomma; il sale di bario forma un denso sciroppo, il sale di rame può essere ottenuto in cristalli, però sembra cristallizzare con varie dosi di acqua (3 ½ H_2O?) e si trasforma facilmente in un sale basico insolubile.

K. Stahl, L. Landsberg ed F. Engelhorn — *Acidi idrosorbico e sorbico*, p. 42.

L'ac. idrosorbico $C_6H_{10}O_2$ si scioglie in un egual vol. di sol. concentrata di HBr, e dà un acido *monobromocapronico* $C_6H_{11}BrO_2$ sotto forma di olio pesante, incoloro, che non si può distillare e che non si solidifica a — 18°. Parimenti l'ac. idrosorbico (8 gr.) si scioglie nell'ac. jodidrico e dopo poco tempo si ottiene un olio che non si solidifica in un miscuglio frigorifero e che è l'acido *monojodocapronico* (16 gr.) $C_6H_{11}IO_2$.

L'ac. *sorbico* $C_6H_8O_2$ si scioglie in un grand' eccesso di acido bromidrico fumante e dà un olio che si raccoglie alla superficie del liquido e che dopo taluni giorni diventa più pesante e si solidifica in grandi cristalli, duri, che purificati con CS_2, costituiscono l' acido *dibromocapronico* $C_6H_{10}Br_2O_2$, fusibile a 68° e solubile nella benzina. Secondo gli a. l'olio più leggiero sarebbe probabilmente ac. monobromoidrosorbico, e l'ac. fusibile a 68°, sarebbe isomero coll'isodibromocapronico, avuto da Fittig e Barringer (Annalen, t. 161) per l'azione del bromo sull'acido sorbico, e che si mostra sempre come olio quasi incoloro decomponibile già a 50°. L'acido *diiodocapronico* non potè ottenersi coll'acido iodidrico ed il sorbico. Pare che si formi l' acido iodidrosorbico e che avvenga prima la scomposizione di esso in iodio e acido idrosorbico, il quale ultimo poi per l'azione dell'acido iodidrico genera acido iodocapronico. Per l'azione dell' amalgama di sodio sugli acidi bromo- e iodo- capronici si rigenera un poco di acido idrosorbico e dell' acido capronico normale, (bollente a 204-205° e fusibile a — 1°,5) (dal bromoacido si forma anco un poco di acido ossicapronico). Cosicchè i prodotti di addizione degli acidi sorbico ed idrosorbico sono derivati del capronico normale.

L'acido bromocapronico bollito con acqua o riscaldato con Na_2CO_3, senza svolgere CO_2, dà acido idrosorbico [i cui sali sembrano differire per taluni caratteri (solubilità) dagli isorbati comuni] e un acido ossicapronico $C_6H_{12}O_3$, oleoso, il cui sale di calcio è una massa amorfa e deliquescente e il cui sale di argento è un prec. bianco. Quest'acido sarebbe diverso dal leucico e dall' ossiacido che Erlenmeyer e Leg ottennero dal capronico normale. L'acido monobromocapronico si comporta dunque diversamente del bromoidroetilcrotonico.

L'acido dibromocapronico si scompone coll' acqua o col carbonato sodico in acido sorbico, in un acido oleoso (l'isodibromocapronico), e in un acido liquido (poco) privo di bromo, il cui sale di calcio sarebbe ($C_6H_9O_3$)$_2$Ca+1 ½ H_2O (sale dell'acido ossiidrosorbico).

L'acido *tetrabromocapronico*, prodotto d'addizione dell'acido sorbico con bromo, si scompone coll'acqua a 100° (incompletamente) o con soluzione alcalina (facilmente) in diversi prodotti, (acido sorbico, un bromoacido, un olio indifferente) la cui facile scomponibilità ne impedisce lo studio.

F. Bredt ed R. Fittig — *Acido piroterebico*, p. 58.

L'acido piroterebico si scioglie facilmente nella soluzione satura a 0° di acido bromidrico senza che dopo lungo riposo cristallizzi un prodotto di addizione. Distillandone con acqua la soluzione diluita si ottiene un distillato assolutamente neutro, il quale saturato con carbonato sodico, fornisce un olio galleggiante. Quest'olio separato e disseccato bolle a 206° (corr.), corrisponde alla formola $C_6H_{10}O_2$ di un'anidride dell'ac. ossiisocapronico, e bollito con acqua di barite dà ossiisocapronato di bario. Gli a. danno all'anidride la formola $C_5H_{10}\langle{}^{O}_{CO}\rangle$, e chiamano *lattoni* questa e tutte le anidridi degli ossiacidi (l'acido paraconico, l'aconico, e il muconico, la cumarina, l'umbelliferone, la ftalide di Hessert, l'anidride ortobenzidrilbenzoica di Zincke, l' anidride ossicanferica di Wreden, la santonina, ecc). L'ac. piroterebico assorbe gas acido bromidrico a 0°, e dopo qualche tempo fornisce un prodotto d'addizione cristallino che è insolubile nell'acqua fredda e che si scompone colla calda.

2) **F. Engelhorn** — *Conoscenze sull'acido metacrilico*, p. 65.

L'acido metacrilico con 4 o 5 vol. di sol. satura a 0° di HBr, lasciato per qualche tempo e addizionato poi d'acqua dà poco olio, ma se si agita con CS_2 la soluzione diluita si ottiene puro ac. betabromoisobutirrico, fusibile a 22° (l' acido bromoisobutirrico ordinario (α) fonde a 45°) ed avente la formola $CH_3C(CH_2Br).H.COOH$. Probabilmente appartiene alla β- serie l'ac. iodoisobutirrico precedentemente descritto. L'a. si occupa dell'azione dell'idrato di barite sugli acidi α- e β- bromoisobutirrico, studiata da Markownikoff. La polimerizzazione dell'acido metacrilico avviene facilmente a temperatura ordinaria quando si trova in contatto con ac. cloridrico, o per prolungata conservazione o per duraturo scaldamento dello stesso a 130°. Quest'acido polimero è una massa di un bianco porcellanico, che a 300° si scompone senza fondersi e che si scioglie lentamente nell'ammoniaca e negli alcali. Cogli acidi e coi mezzi ossidanti si mostra molto stabile. La soluzione ammoniacale dà precipitati amorfi coi cloruri di bario e di calcio.

3) **G. C. Thomson** — *Sulla scomposizione per l'acqua dei prodotti di sostituzione degli acidi grassi inferiori*, p. 75.

I prodotti alogenici sostituiti degli acidi grassi si scompongono per ebollizione con acqua. L' acido cloracetico (insolubibe ad $^1/_{10}$) bollito per 30 ore è scomposto a metà e bollito per 8 giorni viene scomposto completamente, dando acido cloridrico ed acido glicolico puro, fusibile a 76-77° e che forma una magma cristallina bianca o grandi tavole monocline, trasparenti e simili ai cristalli della soda. L'a. a preferenza di altri propone questo processo per preparare l'acido glicolico.

L'acido α-bromopropionico dà ac. bromidrico e quasi completamente ac. etilidenlattico.

Il β- iodopropionico già dopo 16 ore d'ebollizione si scinde completamente in acido acrilico (9,5 %). ed ac. idracrilico (90,5 %). L' α, bromobutirrico dà ac. α-ossibutirrico, ac. crotonico ed un ac. bollente a più bassa temperatura. L'acido bromoisobutirrico, fusibile a 45-46°, dà acido ossiisobutirrico, ed acido metacrilico (8 % dell'ac. bromurato).

4) **R. Fittig**—*Osservazioni teoretiche sulle ricerche precedenti*, p. 87.

III. E. Posen — *Sulla fenillattimmide*, p. 97.

L'acido ammidoidrocinnamico (Ann. t. 195, 143) non si altera quando si scioglie nell'acido cloridrico diluito leggermente caldo e si può cristallizzare, ma con l'acido cloridrico fumante in presenza di un egual vol. d'acqua dà una soluzione che resta chiara col raffreddamento e che versata in 2 o 3 vol. di ac. cloridrico fumante a freddo dà un cloridrato $C_9H_{12}NO_2Cl$, in bei prismi facilmente solubili nell'acqua. Se s' impiega l'acido solforico diluito di un egual volume d'acqua per disciogliere l'ammido acido la soluzione s'intorbida molto presto e si rapprende il tutto in cristalli che non contengono acido solforico e che corrispondono alla formola C_9H_9NO della *fenillattimmide*. Questo composto coll'acqua bollente non è trasformato in amidoacido, ma si scioglie difficilmente e cristallizza poi in aghi di splendore serico fusibili a 146-147°. I sali metallici dell'ammidoacido non poterono essere preparati. Se lo si bolle con carbonato baritico o con idrato ramico resta inalterato.

IV. I. Schmidt — *Sulla preparazione dell'acetato glicerico neutro*, p. 99.

La triacetina ottenuta da Berthelot per riscaldamento della diacetina con 15 a 20 volumi di acido acetico a 250°, secondo Hubner e Müller non si genera nemmeno scaldando la diacetina con C_2H_3OCl. L'A. la prepara scaldando per 40 ore a leggiera ebollizione la glicerina disidratata, con 2 p. di acido acetico, in un apparecchio a riflusso e distillando ulteriormente. È un olio incoloro, bol. a 267-268°, solubile a 27° in 5,6 p. d'acqua. Il rendimento è buonissimo.

V. F. Iourdan—*Sopra la sintesi dell'acido nonilico normale, e sopra un acido isomero col palmitico*, p. 101.

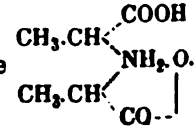
L'A. per l'azione del joduro d'eptile normale, (dall'enantol) bollente a 200-205°, sull'etere sodioacetoacetico, prepara *l'etere monoeptilacetoacetico* $CH_3.CO.CH\left\langle\begin{matrix}C_7H_{15}\\COOC_2H_5\end{matrix}\right.$, che è un olio bollente a 271-273°, del p. sp. = 0,9324. Colla potassa alcolica l'etere fornisce CO_2 e *il metiloctilacetone* $CH_3.CO.CH_2.C_7H_{15}$, liquido bollente a 214-215°, del p. sp. a 17°,7 = 0,8291, che raffreddato con neve e sale si solidifica, che ha odore grato e che si combina col bisolfito sodico.

L'acido eptilacetico (p. eb. = 252-253° a mm. 748; p. sp. = 0,9068 a 17°, p. fus. a 11°,5) ottenuto (insieme all'acetico) scomponendo l'etere eptilacetoacetico colla potassa caustica, è identico all'acido nonilico ottenuto da Franchimont e Zincke dal cianuro di optile normale. L'A. ne esamina i sali di bario, rame e zinco. La formazione dell'etere *dieptilacetoacetico* segue molto lentamente, con varie precauzioni e solo per

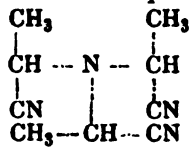
esclusione di ogni traccia d'umidità, senza generarsi considerevole quantità di metiloctilacetone ed etere dieptilacetico (liquido bol. a 308,5—311°) $CH(C_7H_{15})_2.COOC_2H_5$. L'etere dieptilacetoacetico bolle a 331-332°, ha a 17° il p. sp. = 0,8907 e corrisponde alla formola $CH_3CO.C(C_7H_{15})_2.COOC_2H_5$. Il *metildieptilcarbinchetone* si ottiene insieme a CO_2 per scomposizione dell'etere dieptilacetoacetico con potassa ed è un liquido che non solidifica a — 18°, che bolle a 300-304°, del p. sp. = 0,826 a 17° e della formola $CH_3COCH(C_7H_{15})_2$; si combina difficilmente coi bisolfiti ed a caldo dà un odore di menta piperita. Scomponendo l'etere dieptilacetoacetico con potassa conc. si genera acido acetico e quasi solo ac. *dieptilico* $(C_7H_{15})_2CHCOOH$, in massa paraffinosa, fusibile a 26-27°, bollente a 240-250°, sotto 80 – 90 mm., solubile appena nell'acqua, facilmente nell'alcole, benzina, etere, ecc., isomero al palmitico. Eccettuato il sale di rame, i sali dell'acido eptilico sono poco caratteristici. I sali alcalini sono saponi, il sale di bario è un precipitato bianco che cristallizza dall'alcole in fini aghi, il sale di magnesio è come empiastro, il sale di rame è un sale amorfo che dall'alcole si separa in granuli cristallini fusibili a 227°, per accurata addizione di acqua.

S. C. Passavant e E. Erlenmeyer — *Sui diversi nitrili dall'acido cianidrico e aldeidato ammonico*, p. 120.

Mescolando aldeidato ammonico con quantità equimol. di acido prussico al 30 % ed aggiungendovi acido solforico diluito (1:3) fino a reazione acida, si separa, sotto forma oleosa, l'ammidopropionitrile. Lasciato il miscuglio con l'olio in una finestra esposta al Nord si formano, dopo più giorni, lunghi aghi di *immidopropionitrile*. Dopo 4 o 5 settimane, per replicate agitazioni della massa, si formano dei cristalli di *idrocianaldina* e dopo ancora lungo riposo, si formano dei cristalli di *paraidrocianaldina*. L'ammidopropionitrile $CH_3CH(NH_2)CN$ si trasforma parzialmente per disseccamento in immidopropionitrile, perdendo ammoniaca. Se la soluzione eterea si dissecca con $CaCl_2$, si satura con gas cloridrico e si tratta poi con $PtCl_4$, la soluzione acquosa, concentrata, del precipitato formato, si ottiene il doppio sale platinico $(C_7H_7N_2)_2PtCl_6$, in aghi gialli che per ebollizione con acido cloridrico danno cloroplatinato ammonico e cloridrato d'alanina. *L'immidopropionitrile* $(CH_3.CH.CN)_2NH$ è identico col corpo descritto da Urech ed è in lunghi aghi clinorombici (Haushofer), fusibili a 68°, che scaldati oltre si scompongono, se lo scaldam. è rapido e sublimano in fini aghi, se lo scaldamento è accurato. Si scioglie facilmente nell'alcole e nell'etere, poco nell'acqua, e scaldato con $AgNO_3$ dà cianuro d'argento in forma cristallina. In soluzione eterea con HCl secco dà un cloridrato cristallino decomponibile coll'acqua : $C_6H_{10}N_3Cl$. Bollito con acido cloridrico diluito, o meglio con acqua di barite, si trasforma l'immidopropionitrile in acido dilattammidico $C_6H_{11}NO_4$ (α- immidopropionico), che a temperata ordinaria è un sciroppo, e a 100° è una polvere amorfa igroscopica, insolubile nell'alcole e nell'etere. Forma sali baritico e calcico amorfi. La costituzione di quest'acido sarebbe



Aggiungendo nitrito potassico alla soluzione di ammidopropionitrile addizionato di acido nitrico si genera *nitroso* α-*immidopropionitrile*: $C_6H_8N_4O$, che è un olio giallo, insolubile nell'acqua e decomponibile pel riscaldamento. *L'idrocianaldina*



possiede le proprietà date da Strecker. È in cristalli clinorombici (Haushofer) grossi fino a mm. 13, corti, fusibili a 115°, sublimabili senza decomp. per leggiero riscaldamento. Si scioglie facilmente nell'alcole caldo e poco nel freddo, meno nell'acqua e mediocremente nell'ac. acetico caldo e nell'acetone. Si scioglie appena nel solfuro di carbonio, difficilmente nell'etere, ma facilmente in una soluzione eterea di immidopropionitrile. La *paraidrocianaldina* $(C_9H_{12}N_4)_n$ si genera non solo per riposo di sei mesi del miscuglio di aldeidato, HCy ed acido solforico, ma anco per riscaldamento di un miscuglio di ammido- ed immidopropio-nitrile con HCl ed è in cristalli rombici;(Haushofer) fusibili a 230-232°, pochissimo solubili in acqua e nell' alcole e facilmente nell' acetone; riscaldata con $AgNO_3$ dà cianuro d'argento e colla lissivia di potassa dà, come l'idrocianaldina, ammoniaca e resina d'aldeide. La base $C_9H_{15}N$ di Strecker non potè essere ottenuta per riposo di aldeidato con acido cianidrico senza addizione di acido cianidrico, sempre si genera un miscuglio di ammido ed immidopropionitrile insieme a masse brune.

I. W. Brühl — *La costituzione chimica dei corpi in relazione alla loro densità ed al loro potere di propagare la luce*, p. 139.

O. Hesse — *Studi sull'acido chinico, chinone e sostanze affini*, p. 232.

L'acido chinico puro, che è anidro, scaldato per 10 ore a 170° con anidride acetica dà una massa amorfa che per raffreddamento diventa vetrosa e che è il *tetracetato* del chinide $C_7H_6(C_2H_3O)_4O_5$, insolubile nell'acqua fredda, difficilmente sol. a caldo. Fonde nell'acqua bellente e questa per lungo riscaldamento acquista reaz. acida, il che indica una scomposizione dell'anidride. Si scioglie nell'alcol caldo e si deposita in cristalli granulari che rammolliscono a 115° e fondono solo a 124°,

Per l'azione del bromo sull'acido chinico in soluzione acquosa si forma, analogamente a quanto ha trovato Fittig e Macalpine. (Ann. tomo 168, 111) acido protocatechico (considerato prima da Hesse come idrochinoncarbonico) ed un bromoacido poco solubile nell'acqua, cristallizzato in lamine e in aghi incolori, la cui composizione non venne investigata. L'acido chinico scaldato in tubi chiusi a 140-150° con acido cloridrico conc. si scompone dando una massa carbonosa, CO_2, idrochinone ed acido paraossibenzoico; secondo le due equazioni:

$$C_7H_{12}O_6 = C_7H_6O_3 + 3H_2O;\ 2C_7H_{12}O_6 = 2C_6H_6O_2 + CO_2 + C + 6H_2O.$$

L'acido chinico fuso, con idrato sodico dà solo acido protocatechico.

Dal chinone, il quale potè essere ottenuto ben cristallizzato, mediante anidride acetica a 160-170° non venne ottenuto un acetilderivato, ma solo si ottennero tracce di un prodotto di decomposizione bruno. Il che indica che il chinone non ha atomi d'idrogeno sostituibili dall'acetile. Anco

per addizione il chinone non si combina con gruppi d'acetile. L'a. considera il chinone come l'aldeide dell'acido *chinonico* di cui *l'idrochinone* sarebbe l'alcole e l'acido cloroanilico un bicloroderivato.

L'idrochinone por riscaldamento con solfato ferrico, in tubi chiusi, a 80°-100°, si scompone in una massa colorata non estraibile con etere che contiene chinidrone e chinone. L'acido nitrico, a freddo, trasforma l'idrochinone in chinone, ma se il riscaldamento è prolungato si forma acido ossalico. Cosicchè si comporta come le soluzioni ferriche. *Il diacetildinitroidrochinone*, fusibile a 94°, ottenuto dal *diacetilidrochinone* (f. a 121°) dà un diammidoprodotto facilmente alterabile, la cui soluzione alcoolica con Fe_2Cl_6 si colora in rosso ciriegia. *Il dipropionilidrochinone* $C_6H_4(C_3H_5O)_2O_2$, ottenuto per riscaldamento dell'anidride propionica con idrochinone a 150°, cristallizza in grandi lamine fusibili a 113° e fornisce per contatto della sua soluzione con acido nitrico fumante, durante 30 minuti, un *mononitroderivato* $C_6H_3(NO_2)(C_3H_5O)_2O_2$, in lamine giallognole, fusibili ad 86°, il quale si colora in azzurro colla soda e coll'ammoniaca, diventa prima bruno, poi porpora e finalmente azzurro.

Il chinidrone scaldato con anidride acetica viene scomposto in chinone e in idrochinone il quale si trasforma in diacetato. Dalla quantità del diacetato generato l'a. conchiude che il chinidrone sia costituito da eguale num. di molecole di chinone e idrochinone e non, come ammette Wichelhaus, da due molecole di chinone ed una molecola d'idrochinone. Anco pel *fenochinone* l'a. ammette la composiz. $C_6H_4O_2+2C_6H_6O=C_{18}H_{16}O_4$, e non quella $C_{18}H_{14}O_4$ data da Wichelhaus. In appoggio a ciò accenna alla quantità d'idrogeno trovata e la quantità di fenochinone (233-250 p.) ottenuta dal chinone (e fenol) messa in confronto colle quantità che si dovrebbero generare per la equazione: $C_6H_4O_2+2C_6H_6O=C_{18}H_{16}O_4$ (273) o per l'equazione: $2C_6H_4O_2+2C_6H_6O=C_{18}H_{14}O_4+C_6H_6O_2$ (136 p.)

Naturalmente anco pel *metilchinidrone* l'autore ammette la formola $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_4O_2 + C_6H_4\binom{OH}{CH_3}$, e non la formola $C_{20}H_{18}O_6$.

F. Keßler — *Sulla pretesa non esistenza dell' acido pentationico*, p. 256.

L'a. insiste sui risultati analitici e sui fatti da lui osservati antecedentemente (Pogg. Annal. t. 74,249) per combattere i dubbi mossi da Spring intorno all'esistenza dell'acido pentationico.

F. Bredt ed R. Fittig — *Sulla natura dell'ac. piroterebico*, p. 259.

L'acido piroterebico, ottenuto per distillazione dal terebico, secondo gli a. è un miscuglio che contiene circa 81,5 % del lattone da essi menzionato, bollente a 206°-207°, solidificabile a 0° e fusibile a 7-8° e 19, 5 % di un acido oleoso molto meno solubile del lattone nell'acqua.

W. v. Miller — *Sugli acidi idrossivalerianici ed angelici*, p. 261.

L'autore studia l'ossidazione dell'ac. valerianico dall' alcole amilico di fermentazione, dell'acido isobutilformico e dell'etilmetilacetico. Pei risultati delle ricerche dell' autore vedi i sunti del Ber. Berl. der deut. ch. Gesellsc. t. X, 2036; t. XI, 1526, 2216; t. XII, p. 1542, 1544.

Leeds Albert R. — *Sul nitrito ammonico e i prodotti secondarii ottenuti nell'ozonizzazione dell'aria mediante il fosforo umido*, p. 286.

Dalle esperienze dell'autore risulta che nell' ozonizzazione dell' aria,

mediante il fosforo umido, alla fine dell' operazione si trovano piccole tracce di nitrato ammonico ma non si trova nitrito, cosicchè è probabile che l'azoto si combini prima allo ossigeno per dare protossido d' azoto il quale poi si trasforma in nitrato ammonico. Secondo l' autore il prodotto principale dell' ossidazione del fosforo non è l' acido fosforoso ma il fosforico, e i fumi che si vedono nel fosforo sarebbero in gran parte di anidride fosforica e non di nitrito ammonico, come si è creduto.

O. Hesse — *Contribuzione alle conoscenze delle scorze di china*, pag. 306.

L' autore in una corteccia analoga alla scorza di cuscochina e che è probabilmente proveniente dalla *c pelletierana* ha trovato 0,21 % di aricina; 0,35 % di cuscodina; e 0,78 % di due nuovi alcaloidi che chiama cuscamina e cuscamidina. I due nuovi alcaloidi vengono separati dagli altri trattando prima il loro miscuglio con ac. acetico, che fa separare l'aricina, poi la soluzione acetica a freddo con ac. *nitrico dil.* che fa precipitare i nitrati dei due nuovi alcaloidi (il nitrato di cuscamina cristallizzato e l'altro amorfo). Dai nitrati lavati si isolano gli alcaloidi con soda e poi si separano tra di loro mediante l' acido ossalico, che fa precipitare l'ossalato di cuscamina.

La *cuscamina* cristallizza dall'alcole in prismi appiattiti, incolori, solubili nell'etere, nel cloroformio e nell'alcole caldo. Si scioglie nell'acido solforico conc. puro colorandosi in giallo che diventa bruno per riscaldamento e si colora in giallo sciogliendosi coll'acido nitrico e a differenza dell'aricina la soluzione resta gialla anco dopo lungo riposo. Si colora in verde azzurro coll'acido solforico contenente un po' d'acido molibdico e tale colorazione passa al bruno a caldo e col successivo raffreddamento al bruno-violetto. La cuscamina fonde a 218° diventando bruna, nelle soluzioni acide non è fluorescente, non si colora col $FeCl_3$, dalla soluzione acetica è precipitata in fiocchi mediante NH_3 o $NaOH$. Ha sapore leggermente piccante e i sali hanno sapore astringente e leggermente amaro. Il cloridrato è gelatinoso, il cloroaurato ed il cloroplatinato sono precip. amorfi giallognoli, il bromidrato è in lamine incolore, il iodidrato è in fiocchi bianchi, che diventano tosto cristallini, il solfocianato e il cromato sono prec. amorfi, il nitrato, l'acetato, il solfato neutro e l'acido, l'ossalato acido e il neutro sono tutti cristallini.

La *cuscamidina* è somigliante alla cusconidina e se ne differenzia nella precipitabilita con l'acido nitrico, dapoichè la cuscamidina è precipitata dall'acido nitrico anco in soluzioni molto diluite mentre la cusconidina è precipitata solo nelle soluz. concentrate.

J. Stenhouse e C. E. Groves — *Sulla gardenina*, p. 311.

La *gardenina*, trovata da circa 29 anni da uno degli autori nel *dekamali o Gummi*, vi si riscontra secondo gli a. insieme ad un terpene $C_{10}H_{16}$ bollente a 158° e ad una piccola quantità di liquido bollente a 250°. Le analisi della gardenina conducono alla formola $C_{14}H_{12}O_6$ e per ossidazione mediante acido nitrico essa fornisce (80-85 %) *acido gardenico* $C_{14}H_{10}O_6$, che secondo gli a. probabilmente è un chinone senza carbossili.

L' acido gardenico è in aghi di un rosso-cremisi che cominciano a fondere a 223° decomponendosi, è insolubile nell'acqua nell'etere di petrolio

e nel CS_2, è quasi insolubile nell'etere e nella benzina e alla temp. ordinaria si scioglie facilmente negli alcali diluiti colorandoli in giallo. Gli acidi lo riprecipitano. Coll' acido nitrico reagisce ulteriormente e dà una sostanza cristallizzata ed una amorfa. Coll'acido acetico, dopo lunga ebollizione, dà l'*acido acetilgardenico* $C_{14}H_8O_6(C_2H_3O)_2$ in aghi splendenti rosso-aranciati che imbruniscono a 230° e fondono a 244°. L'acido acetilgardenico è insolubile nell' acqua, nell'etere di petrolio e nel CS_2, è quasi insolubile nell' etere e nella benzina e si scioglie solo nell'alcole bollente. Si scioglie nella soluzione di soda diluita colorandosi in rosso-porpora ed alterandosi.

L'*ac. gardenico* con una soluz. acquosa concent. di acido solforoso si trasforma in un acido che gli autori chiamano *idrogardenico*. L'acido idrogardenico ha la composizione $C_{14}H_{14}O_6$, cristallizza in aghi piatti e splendenti, fonde a 190°, si scioglie facilmente nell'alcole caldo, nella benzina e nell'ac. acetico, si scioglie nella soluzione dil. di soda, colorandosi in rosso arancio, e per ebollizione in rosso-porpora. Gli aut. accennano anco ad esperienze fatte intorno all'azione del cloruro stannoso sulla gardenina e intorno alla preparazione del benzoilderivato e dei derivati alogenici.

C. Bössler — *Sopra un nuovo processo per determinare il manganese ed il cobalto*, p. 323.

I. Kachler ed F. U. Spitzer — *Sul canfene dal borneol e dalla canfora*, p. 340,

Le esperienze degli autori mostrano l' identità del canfene $C_{10}H_{16}$, avuto scaldando con acqua il borneolcloruro $C_{10}H_{17}Cl$, con quello avuto per l'azione del sodio sul dicloruro di canfora $C_{10}H_{16}Cl_2$. Il detto canfene fonde a 51° e bolle a 160-161°. Sì quello dell'una che quello dell' altra provenienza si combinano con acido cloridrico e danno lo stesso borneolcloruro. Il cloridrato di canfene coll'acetato d'argento dà il borneol acetato (liquido incoloro bollente a 221°) il quale per la saponificazione fornisce puro borneol.

Il canfene dalle due provenienze si trasforma parzialmente in borneol per riscaldamento con gli acidi diluiti (12 ore a 110° con acido acetico dil.). Il canfene ossidato dà canfora e per l'azione del cloro sul cloridrato di canfene si ottiene bicloruro di canfora.

Gli a. credono che il canfene sia un idrocarburo non saturo che costituisca il nucleo particolare dei corpi del gruppo della canfora, inoltre credono come inverosimile che nella canfora sia contenuto il gruppo CO.

P. Spica

Ricerche sulla costituzione del gruppo della canfora; (1)

di ROBERTO SCHIFF.

PARTE PRIMA

Sull'azione del cloruro di zinco sulla bromocanfora.

Qualche anno fà A. Kekulé e A. Fleischer, (2) facendo agire il iodio sulla canfora, ottennero un fenol bollente a 231-232°, isomero al timol naturale e identico al timol sintetico. Essendo essi convinti della verità della forma chetonica dell' ossigeno nella canfora, e cercarono di spiegare questa reazione, ammettendo una serie di reazioni intermedie, nelle quali il iodio prima doveva formare acido iodidrico, il quale decomponendosi e poi rigenerandosi, doveva trasformare il gruppo

$$>C=O \quad \text{in} \quad \overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{>}}C-OH$$

modificando pure profondamente la natura dei legami interni del nucleo della benzina, che da un legame doppio che possedeva doveva acquistarne tre per dare un regolare anello aromatico.

A quel tempo era già stato dimostrato dallo stesso Kekulé (3) che i terpeni per l'azione dell'iodio perdono due atomi di idrogeno e si trasformano in cimene. Sarebbe stato dunque più semplice di

(1) Con questa memoria desidero di annullare il contenuto di due piccole note preliminari pubblicate all'accademia dei Lincei, nelle quali, per insufficiente elaborazione della materia, si introdussero varie inesattezze.

(2) Berichte di Berlino, VI, 934.

(3) Berichte di Berlino, VI, 437.

ammettere una reazione analoga pure per la canfora, considerata come alcool, e di scrivere la sua trasformazione in cimotimol:

$$C_{10}H_{15}OH + 2I = 2HI + C_{10}H_{13}OH$$

analogamente alla formazione del cimene dai terpeni:

$$C_{10}H_{16} + 2I = 2HI + C_{10}H_{14}$$

In tutti due i casi i due atomi addizionali di idrogeno caratteristici ai terpeni e alle canfore sarebbero stati, dal iodio, tolti dal nucleo della benzina. A questo modo di vedere però si opponevano in allora alcune reazioni della canfora non ancora bene studiate e che parevano che domandassero un ossigeno chetonico.

Nella credenza che il bromo della bromocanfora si trovasse unito ad un carbonio del nucleo, della quale però dopo ulteriori ricerche mi sono ricreduto, io mi proposi di eliminare HBr (1), per ottenere così lo stesso cimotimol ottenuto da Kekulé.

Sono riuscito perfettamente nel mio intento, e sebbene l'interpretazione della reazione dopo ulteriori ricerche qui comunicate, non sia più tanto semplice quanto da principio me lo era figurato, pure essa fornisce un valido argomento in favore della natura ossidrilica dell'ossigeno della canfora.

Per eliminare l'acido bromidrico dalla canfora si possono impiegare i cloruri metallici anidri come il cloruro di alluminio ed il cloruro di zinco che danno identici prodotti; ma risultando assai più netta con quest'ultimo la reazione, io me ne sono servito principalmente nelle mie ricerche.

Riscaldando in un matraccio, munito di refrigerante ascendente, e che peschi in un bagno ad olio, un miscuglio di 100 gr. di bromocanfora e di 50 a 60 gr. di cloruro di zinco secco e polverizzato, a 150° circa, dopo essersi fusa ed annerita la bromocanfora, comincia un tumultuoso sviluppo di HBr che continua per circa un' ora e mezza, mentre si mantiene la temperatura del bagno fra 150-170°.

Bisogna stare attenti alla reazione perchè facilmente la massa gonfia.

Finito lo sviluppo gazoso si toglie il bagno ad olio, s'inverte il refrigerante e si distilla a fiamma diretta: passa così un liquido

(1) Che nell'antico mio modo di vedere doveva, nella bromocanfora, corrispondere ai due atomi di idrogeno addizionali della canfora.

giallo-bruno la cui quantità varia sempre tra il 40-45 % della bromocanfora impiegata, e rimane nel pallone una massa carbonosa secca. Bisogna avvertire che si può far variare tra larghissimi limiti la quantità di cloruro di zinco che si aggiunge alla bromocanfora, senza che ne risulti una variazione apprezzabile nelle quantità di prodotto che si ricava. Meno cloruro si mette più a lungo bisogna fare durare il riscaldamento nel bagno al olio, e con soli 10 gr. di $ZnCl_2$ su 100 gr. di bromocanfora si ottengono ancora delle rendite abbastanza soddisfacenti.

Il distillato si agita con soluzione di potassa caustica, che ne scioglie circa un terzo, mentre si riunisce sulla superficie del liquido uno strato oleoso giallo. Dopo qualche momento di riposo si separa all'imbuto a chiavetta e da un lato si dissecca lo strato superiore sul cloruro di calcio e dall' altro si filtra la soluzione alcalina e si precipita con acido solforico diluito. Si forma così sulla superficie del liquido acido uno strato oleoso, densissimo di forte odore fenico. Si raccoglie questo prodotto e lo si dissecca pure sul cloruro di calcio fuso.

Si sono così ottenuti due liquidi di natura diversa; un idrocarburo ed un fenol. Cominceremo a descrivere il primo.

Il liquido separato come si è detto e bene disseccato si sottopone alla distillazione frazionata. Comincia a bollire a 120-125°, e la maggior parte passa fra 135-142°; solo quantità relativamente piccole bollono a temperatura maggiore. Dopo ripetuti frazionamenti metodici, più dei due terzi del liquido si erano radunati tra 135-142°, mentre piccolissime erano le frazioni superiori, e debbo aggiungere che lavorando con assai più di 100 gr. di sostanza, non ho potuto ottenere nessun prodotto che bollisse alla temperatura di ebollizione del cimene, essendo a 175° già distillate da un pezzetto le ultime traccie: Dopo avere fatto bollire per qualche ora la frazione 135-142° sul sodio metallico, la frazionai di nuovo, e scelsi la maggiore sottofrazione, che era quella passante tra 135 e 137°, per le mie ricerche.

Ebbi così un liquido incoloro di odore aromatico bollente alla temperatura corretta di 137,6°.

T osservata 136° C, t esterna 23°,

filo di mercurio sporgente 95 mm.

B = 756 mm. correzione = 1,65°;

Come si vede questo punto di ebollizione corrisponde perfettamente a quello del paraxilene, che da tutti gli autori è messo a 136-137° C. Questa circostanza come anche la trasformazione del mio prodotto in trinitroparaxilene, mi fecero per qualche tempo credere di avere tra le mani questo stesso paraxilene, ma, col progredire delle indagini, vedendo che la mia sostanza non si solidificava col raffreddamento, mentre il paraxilene fornisce dei cristalli fusibili a 15° C, e di più vedendo il debole peso specifico del nuovo prodotto, io mi misi in sospetto e diffatti il mio idrocarburo non è paraxilene ma bensì:

$$\text{Esaidroparaxilene} - C_6H_{10}\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$

L'analisi fornì i seguenti risultati:

1) gr. 0,1733 di sostanza diedero: gr. 0,5442 di CO_2 e gr. 0,2256 di H_2O;

2) gr. 0,1888 di sostanza diedero: gr.0,5927 di CO_2 e gr.0,2463 di H_2O;

ossia:

	Trovato I.	Trovato II.		Calcolato per C_8H_{16}
C %	85,64	85,61	C %	85,71
H »	14,46	14,15	H »	14,28

Fu determinato il peso specifico alla temperatura di + 4° C; esso è:

0,7956 riferito all'acqua a + 4° C.

La determinazione della densità di vapori fatta col metodo di Victor Meyer nel vapore di anilina diede il seguente risultato:

Gr. 0,0371 di sostanza diedero:

V = 7,8 cc. t = 17 B (ridotto a zero) = 756 mm.

trovato	calcolato per C_8H_{16}
D = 4,01	D = 3,87

Dopo questi risultati è fuori dubbio che il mio idrocarburo corrisponde realmente alla formola di un esaidroxilene.

Qualche anno fa F. Wreden (1), per riduzione dell'acido canforico con acido iodidrico ad altissima temperatura ed anche per idrogenazione diretta del metaxilene, ottenne un composto della stessa formola C_8H_{16} (insieme ad un altro C_8H_{14}) però le proprietà del suo idrocarburo sono assai differenti da quelle del mio.

L'idrocarburo di Wreden bolle a 115-120° C e possiede il peso specifico 0,784 a 0° C.

L'idrocarburo mio invece bolle a 157,6° C e possiede il peso specifico 0,7956 a + 4° C.

Questi due idrocarburi sono perciò puramente isomeri, appartenendo l'uno alla serie dei *meta*, l'altro alla serie dei *paraderivati*.

Diffatti l'idrocarburo di Wreden, per l'azione dell'acido nitrico-solforico fornisce il *trinitrometaxilene*, fusibile a 176° C.

L'idrocarburo mio invece, nella stessa reazione, si trasforma in *trinitroparaxilene* fusibile a 137° C.

Sciogliendo l'idrocarburo in un miscuglio di acido nitrico e solforico concentratissimi, e finito il riscaldamento spontaneo del liquido, riscaldando un poco a bagno maria: l'acqua precipita una sostanza bianca cristallina che ricristallizzata dall' alcool fonde a 137° esatti. Per identificarla meglio ne fu fatta una determinazione di azoto.

Gr. 0,0854 di sostanza diedero:

V = 13,1 cc. di azoto t = 16° B = 756,2 mm.

trovato	calcolato per $C_8H_7(NO_2)_3$
N % 17,56	N % 17,43

Abbiamo dunque qui un nuovo idrocarburo a nucleo chiuso e saturo che deve essersi formato per addizione al nucleo della benzina dell' idrogeno rimasto libero dopo la distruzione del gruppo — OBr nella bromocanfora, e la trasformazione del gruppo propilico in metilico con eliminazione di carbonio.

Dico « del gruppo — OBr della bromocanfora » perchè secondo alcune mie ricerche, più sotto riferite, credo che tale deve essere la posizione del bromo nel gruppo della canfora.

Ritorniamo ora al fenol che accanto all'idrocarburo C_8H_{16} erasi prodotto nella reazione del cloruro di zinco sulla bromocanfora.

Questo fenol sottoposto alla distillazione, dapprima comincia a bollire verso 220° e la distillazione si protrae fino sopra 240°, ma

(1) F. Wreden Berichte VI, 1379; Annalen di Liebig 187, pag. 168.

la maggior parte si raduna presto nella frazione 224° a 235°. Il liquido distillato è incoloro, possiede acuto odore di fenol ed esposto all'aria si colora facilmente in giallo tendente al rosso. Di questa quantità di punto di ebollizione relativamente costante fu presa la frazione che passa fra 226° e 228° non corretto, ossia temperatura corretta di 231°,3 a 233°,3.

T osservata 226°, t esterna 18°:

filo di mercurio sporgente 165 mm:

B = 762,5 correzionè = 5,31° C.

Questo prodotto all'analisi mi fornì:

Gr. 0,2723 di sostanza diedero gr. 0,7967 di CO_2 e gr. 0,2254 di H_2O.

trovato	calcolato per $C_{10}H_{14}O$
C % 79,79	C % 80,00
H 9,20	H 9,30.

La composizione di questo prodotto corrisponde dunque a quella di un timol, e le sue proprietà coincidono assai bene con quelle del canfotimol ottenuto da Kekulè per l'azione dell'iodio sulla canfora. Io credo probabile che accanto al mio fenol si sia formato qualche suo omologo inferiore, di un punto di ebollizione vicino al suo, ma non sono riuscito ad ottenere un tale prodotto allo stato di purezza. Posso però dire che le frazioni più basse di pochi gradi, alla combustione danno valori troppo bassi di 2 a 3 % circa. Per meglio constatare le proprietà del mio composto ne determinai il peso specifico a + 4° C, e la densità di vapore eseguita col metodo di Meyer nel vapore di difenilamina.

A + 4° C il peso specifico del timol è uguale a 1,0101, riferito all'acqua distillata a + 4° C.

Nella determinazione di densità di vapore, gr. 0,0739 di sostanza diedero:

V = 12 cc. t = 13° B ridotto a 0° = 746,1 mm.

trovato	calcolato per $C_{10}H_{14}O$
D = 5,14	D = 5,19

Per meglio costatare la natura di questo timol, cercai di prepa-

rarne qualche derivato caratteristico e scelsi per questo il nitroso derivato.

Sia per la cattiva qualità del nitrito potassico alla mia disposizione, sia per cause a me ignote, io non ho potuto ottenere questo composto in istato soddisfacente, che lavorando con piccolissime quantità di sostanza.

Adoperando più di uno o due grammi sempre otteneva dei prodotti resinosi.

Perciò io non posso per ora dare altro che le reazioni qualitative del nitrosoderivato del mio timol.

Impiegai il processo da me stesso per la prima volta descritto (1) e più tardi impiegato dai Sig. Paternò e Canzoneri (2).

Si scioglie il fenol in soluzione diluitissima di potassa, si aggiunge un eccesso di nitrito potassico, si raffredda bene e si precipita con acido solforico diluito. Operando dunque così con piccole quantità di sostanza si ottiene un precipitato fioccoso giallognolo delle proprietà dei nitroso composti dei timol. Ridotto con acido cloridrido e stagno e precipitato lo stagno con idrogeno solforato, si ottiene la soluzione di un cloridrato di una base che con ammoniaca precipita in cristalli rosei facilissimamente decomponibili.

La stessa soluzione cloridrica, colla potassa, prima precipita in bianco per passare poi per quasi tutti i colori dell' iride — proprio come lo fa l'amidotimol da me descritto.

Come io pure constatai per il primo, il cloridrato di amidotimol riscaldato con Fe_2Cl_6 fornisce del timochinone, e così anche qui la soluzione cloridrica della base ottenuta, riscaldata con Fe_2Cl_6 sviluppa l'odore pungente del chinone che si deposita in aghetti gialli sulle pareti del tubo.

Pare dunque che la bromocanfora, dopo perduti i due atomi d'idrogeno addizionali, per la riduzione con idrogeno nascente che, come dissi, deve assere avvenuta nella reazione primitiva, abbia scambiato l'atomo di bromo con un atomo d'idrogeno ed abbia così fornito il timol. Questa trasformazione del gruppo —OBr nel gruppo—OH, ossia del gruppo della bromocanfora nel gruppo della canfora è una delle reazioni più comuni e che, come presto farò vedere, più facilmente si operano.

Certo sarebbe stata assai più semplice l'interpretazione di tutto il processo, ed anche assai più elegante, se si potesse ammettere che

(1) Gazzetta chimica V. pag. 13.
(2) Gazzetta chimica VIII. pag. 501.

il bromo della bromocanfora, sia in contatto diretto con un atomo di carbonio del nucleo della benzina: allora si sarebbe potuto rappresentare la reazione colla semplice equazione:

$$C_{10}H_{14}Br - OH - HBr = C_{10}H_{13}OH$$
canfotimol.

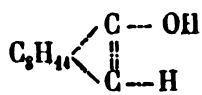
Ma, come già dissi, altri fatti mi determinano ad ammettere nella bromocanfora il gruppo — OBr.

PARTE SECONDA

Azione dell'acido nitrico sulla bromocanfora;

di ROBERTO SCHIFF e P. MAISSEN

Per ispiegare le singole reazioni, in questa memoria faremo uso del seguente simbolo per la canfora:



e per la bromocanfora useremo la stessa formola sostituendo al gruppo — OH il gruppo — OBr.

Mescolando la bromocanfora con tre volte il suo peso di acido nitrico del commercio, essa vi si combina dando un prodotto oleoso più leggero del resto del liquido: fenomeno già osservato da parecchi autori.

Riscaldando tutto il contenuto del vaso in un apparecchio a ricadere, lo strato oleoso si ridiscioglie, ed immediatamente comincia un tumultuosissimo sviluppo di vapori nitrosi e di bromo. Dopo un riscaldamento di circa 15 a 18 ore, per trecento grammi di bromocanfora impiegata, si lascia raffreddare e ben presto si vede che lo strato oleoso che prima galleggiava sul liquido, ora invece si trova in fondo e, specialmente per aggiunta di acqua, comincia a solidificarsi. Solidificato tutto, si separa il liquido dalla massa cristallina. Nell'acido nitrico si trovano quantità considerevoli di acido canforico che purificato fonde a 177-178° e del quale l'analisi coi liquidi titolati diede i seguenti risultati;

Gr. 1,5760 di sostanza sciolti in 21,0 cc. di NaOH norm.
impiegati . . . . . 5,4 cc. di H_2SO_4 norm. fino
15,6
a neutralità.

impiegato	calcolato
15,6 cc. di NaOH	15,7 cc

Il residuo cristallino sopradetto fu ricristallizzato per due volte dall'alcool, nel quale a freddo è quasi insolubile. Si ottengono così magnifici cristalli in forma di grossissimi prismi trimetrici che, specialmente impiegando come solvente il cloroformio, si possono ottenere di qualunque grandezza. Questo prodotto, del quale in tutte le preparazioni abbiamo ottenuto circa il terzo della quantità di bromocanfora impiegata, fonde a 104-105° senza decomposizione e a temperatura elevata comincia a bollire, decomponendosi quasi con esplosione, mandando masse di vapori nitrosi e di bromo (1).

All'analisi ci fornì i seguenti risultati.

1. gr. 0,1852 di sostanza diedero gr. 0,2957 di CO_2 e gr.0,0878 di H_2O.

2. gr. 0,4058 di sostanza diedero gr. 0,6493 di CO_2 e gr.0,1906 di H_2O;

3. gr.0,3453 di sostanza diedero gr.0,5512 di CO_2 e gr. » » » di H_2O; (si perdette la determinazione per rottura del tubo a $CaCl_2$.)

4. gr. 0,3569 di sostanza diedero gr.0,2461 di AgBr.

5. gr.0,4787 di sostanza diedero gr.0,3320 di AgBr

6. gr. 0,2949 di sostanza diedero:

13,1 cc. di azoto, t = 18, B = 766;

7. gr.0,3292 di sostanza diedero

14,9 cc di azoto, t = 19, B = 760;

Questi risultati conducono alla formola

$$C_{10}H_{14}BrNO_3$$

(1) Dobbiamo avvertire che quando il presente lavoro trovavasi già quasi compito, abbiamo trovato una nota del sig. E. Armstrong nella corrispondenza di Londra (Berichte XII 1358) che dice queste laconiche parole. « Riscaldando bromocanfora con acido nitrico oltre ad acido canforico si ottiene un prodotto nitrato ».

	trovato				calcolato
	I	II	III		
C %	43,54	43,63	43,53	C %	43,48
H »	5,26	5,21	—	H »	5,07
Br »	29,34	29,31	—	Br »	28,98
N »	5,10	5,19	—	N »	5,07

La formola di questo composto corrisponde a quella di una nitrobromocanfora che si potrà essere formata sia per eliminazione di H_2O dal prodotto di addizione di bromocanfora ed acido nitrico, sia per introduzione diretta del gruppo NO_2 al posto di un atomo di idrogeno nella bromocanfora.

È un composto di natura perfettamente neutra, non si scioglie nè nelle basi nè negli acidi, la quale cosa, impiegando il simbolo sopradetto per la bromocanfora viene benissimo espressa dalla formola seguente:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C - OBr \\ \| \\ C - NO_2 \end{array}\right.$$

Questo composto con potassa alcoolica scambia il bromo con un atomo di idrogeno e *diventa un fenol.*

Con idrogeno nascente in soluzione eterea fa lo stesso scambio e si ottiene lo *stesso fenol.* Con idrogeno nascente in soluzione alcoolica si scinde in idrossilamina, acido bromidrico e canfora.

Azione della potassa alcoolica sulla nitrobromocanfora.

Sciogliendo il nitrocomposto nella potassa alcoolica, la soluzione si riscalda fortemente depositando grandi quantità di bromuro potassico. (Però questo sale, senza alcun dubbio trovasi mescolato a ipobromito potassico e forse a del bromato, giacchè con acido solforico diluito a freddo dava forte sviluppo di bromo, assai più che non si può attribuire alla sola azione dell'acido solforico diluito sull'acido bromidrico a freddo).

Per compiere l'azione della potassa alcoolica si riscalda per qualche tempo al refrigerante ascendente e si toglie l'alcool per distillazione, sostituendolo con acqua. Il liquido acquoso alcalino, anche dopo raffreddamento, non lascia depositare niente ma acidificandolo con acido solforico diluito, precipita un olio giallo denso, che sepa-

rato dal liquido acido e ridisciolto nell' ammoniaca, coll'acido solforico precipita allo stato di una sostanza solida bianco-giallognola.

Essa è un fenol. Si scioglie con estrema facilità negli alcali e la sua soluzione diluitissima acquosa, giacchè appena è solubile nell'acqua anche bollente, col percloruro di ferro si tinge in rosso granato intenso. Questo composto purificato disciogliendolo più volte nell'ammoniaca e riprecipitandolo, si presenta in forma di una polvere quasi bianca non distintamente cristallina che fonde a 83° gradi senza decomporsi.

L'analisi diede i risultati seguenti :

1. gr. 0,3580 di sostanza, fornirono gr.0,7965 di CO_2 e gr.0,2485 di H_2O.

2. gr. 0,4505 di sostanza, diedero gr. 1,0029 di CO_2 e gr.0,3087 di H_2O

3. gr. 0,2786 di sostanza, diedero gr. 0,6255 di CO_2 e gr.0,1939 di H_2O.

4. gr. 0,2774 di sostanza diedero:

17,7 cc. di azoto, t = 18, B = 766;

Questi risultati conducono alla formola :

$C_{10}H_{15}NO_3$

	trovato				calcolato
	I	II	III		
C %	60,68	60,71	61,13	C %	60,91
H »	7.71	7,61	7,73	H »	7,61
N »	7,37	»	»	N »	7,10

Come avviene sempre nella serie aromatica, così anche qui le proprietà feniche del gruppo — OH sono state rinforzate dalla vicinanza del gruppo nitrico.

Noi abbiamo dunque qui da fare con un composto che devesi considerare come la nitrocanfora, da tanto tempo ricercata dai chimici; solo bisogna aggiungere che come i due atomi di idrogeno addizionali, fanno variare grandemente le proprietà feniche del gruppo — OH della canfora, avvicinandoli a quelle degli alcoli della serie satura, così anche le proprietà del gruppo nitrico della nitrocanfora, si avvicinano a quelle dei nitrocomposti della serie grassa, che facilmente in certe condizioni staccano l' NO_2 in forma di idrossilamina, come lo fa anche il presente composto in condizioni che più sotto descriveremo.

Mentre il bromoderivato neutro dal quale proviene questo fenol inattaccabile dall'acido nitrico, questo fenol riscaldato con acido nitrico anche diluito di molta acqua, si ossida e si trasforma in acido canforico. Il prodotto ottenuto e purificato fondeva a 177°; la sua analisi coi liquidi titolati diede:

Gr. 1,0891 di sostanza sciolti in 12,5 cc. di NaOH normale;
impiegati . . . . . 2,0 cc. di H_2SO_4 norm.
10,5

impiegato	calcolato
10,5 cc.	10,8 cc.

Riscaldando invece la nitrocanfora sopradetta con acido nitrico-solforico si ottiene della anidride canforica che fonde a 216 gradi. Fu sottoposta all'analisi che fornì i risultati seguenti:

Gr. 0,2529 di sostanza diedero gr. 0,6136 di CO_2 e gr. 0,1744 di H_2O.
ossia

trovato	calcolato per $C_{10}H_{14}O_3$
C % 66,16	C % 65,93
H % 7,66	H % 7,69

Azione dell'idrogeno nascente sulla bromonitrocanfora in soluzione eterea.

Sciogliendo nell'etere il prodotto primitivo ottenuto per l'azione dell'acido nitrico sulla bromocanfora, sovraponendo questa soluzione ad uno strato di acido solforico diluitissimo e gettandovi di quando in quando dei pezzetti di zinco granulato, dopo poco tempo si vede ingiallire la soluzione eterea.

Si continua l'operazione per circa 24 ore, si separa all'imbuto l'etere, lo si scaccia per distillazione e si estrae il residuo con ammoniaca diluita, per eliminare il composto primitivo, non trasformato.

Dalla soluzione ammoniacale gli acidi precipitano un composto bianco pulverulento che purificato fonde a 83 gradi senza decomposizione e all'analisi fornisce i seguenti risultati:

Gr. 0,2361 di sostanza diedero gr. 0,5252 di CO_2 e gr. 0,1622 di H_2O.
ossia:

trovato	calcolato per $C_{10}H_{15}NO_3$
C % 60,66	C % 60,91
H % 7,63	H % 7,61

Come si vede dall'analisi e come lo comprovano tutte le sue proprietà, questo composto è perfettamente identico alla nitrocanfora, ottenuta come sopra colla potassa alcoolica. E la sua formazione è chiarissimamente spiegata quando si impieghi la formula sovradetta per la bromonitrocanfora fondente a 104-105 gradi, mentre con un altro simbolo la formazione dello stesso fenol, per due vie tanto diverse, riuscirebbe difficilissima per non dire impossibile a intendersi.

Azione dell'idrogeno nascente sulla bromonitrocanfora in soluzione alcoolica:

Sciogliendo la bromonitrocanfora nell'alcool e aggiungendovi dello zinco granulato e dell'acido cloridrico, il liquido si riscalda fortemente ed è meglio raffreddare durante la reazione.

Aggiungendo dell'acqua al liquido alcoolico, si precipita una sostanza bianca, che alle sue proprietà si riconosce facilmente per canfora rigenerata.

Il liquido acido riduce fortemente la soluzione di Fehling, riduce i sali di argento e i sali mercurici. Sono queste le proprietà caratteristiche dell'idrossilamina, ma non potendola isolare da questo liquido contenente tante sostanze eterogenee, noi abbiamo impiegato quella reazione, che con certezza può dimostrare la presenza anche di piccole quantità di idrossilamina.

Si sa che l'idrossilamina è l'unica base volatile riducente la soluzione di Fehling, e che per distillazione blanda di una sua soluzione alcalinizzata, essa distilla inalterata in piccola parte, mentre il resto si decompone formando ammoniaca. Abbiamo perciò diluito con acqua e alcalinizzato fortemente con potassa una parte del liquido alcoolico-acquoso proveniente dalla riduzione della bromonitrocanfora in soluzione alcoolica, e l'abbiamo sottoposto alla distillazione. Difatti l'acqua alcalina che distillava, mostrava veramente tutti i caratteri riducenti di una soluzione di idrossilamina.

Rimane perciò dimostrato che la bromonitrocanfora per riduzione in soluzione alcoolica si scinde in canfora, acido bromidrico e in idrossilamina.

Quando però invece di precipitare con acqua la soluzione alcoolica, nella quale si è operata la reazione, si cerca di eliminare l'alcool per distillazione, subito, al punto di ebollizione dell'alcool il liquido giallisce fortissimamente tutto ad un tratto e si compie una reazione secondaria proveniente dall'azione del molto cloruro di

zinco, che insieme alla canfora, all'idrossilamina e all'acido bromidrico o bromuro di etile, si trovano sciolti nell'alcool e si forma un composto giallo molto difficilmente volatile col vapor d'acqua, di proprietà basiche, facilmente sublimabile, del quale abbiamo fatto parecchie analisi senza poter però per ora fissarne la natura.

Le analisi di questo prodotto ci fornirono:

	I	II.	III
C %	71,27	70,89	71,34
H %	8,76	8,79	8,84
N %	6,45		

Vi ritorneremo in una prossima memoria.

Aggiungasi a quanto si è detto che anche riducendo la nitrocanfora in soluzione alcoolica, si ottengono pure grandi quantità di idrossilamina, mentre si forma un composto che in altra occasione descriveremo.

Azione del vapor d'acqua ad alta temperatura sulla nitrocanfora.

Si pone la nitrocanfora (il fenol fondente a 83°) in un matraccio munito di un refrigerante discendente, si sovrappone alla sostanza un forte strato di acqua distillata e mentre che si riscalda il pallone sopra un bagno di sabbia si faccia arrivare nel liquido un forte getto di vapor d'acqua, in modo però, che il tubo che lo porta non tocchi la superficie della sostanza fusa sotto lo strato di acqua bollente.

Distillando in queste condizioni, distilla un liquido giallo di reazione acida, insieme a piccola quantità di un olio giallo di odore aromatico, — quando quasi tutta l'acqua è distillata e l'estremità del tubo che porta il vapor d'acqua è allo scoperto, e la sostanza bolle fortemente con sola piccola quantità d'acqua, — allora il vapore d'acqua trascina seco un prodotto giallo che rapidamente si solidifica nel refrigerante. Questo prodotto ricristallizzato dall'alcool fornisce bei cristalli che fondono a 217° e che sono anidride canforica.

L'analisi ne fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,2709 di sostanza diedero gr. 0,6535 di CO_2 e gr. 0,1908 di H_2O.

ossia

trovato	calcolato per $C_{10}H_{14}O_3$
C % 65,75	C % 65,93
H % 7,82	H % 7,69

Fu fatta una seconda analisi sciogliendo quantità pesata nella soda normale e dosando la quantità di canforato sodico prodotto:

Gr. 1,1041. di sostanza corrispondono a gr. 1,2133 di acido canforico idrato sciolti in 15,0 cc. di NaOH
impiegati 3,1 cc. di H_2SO_4 norm. fino a neutralità.
11,9

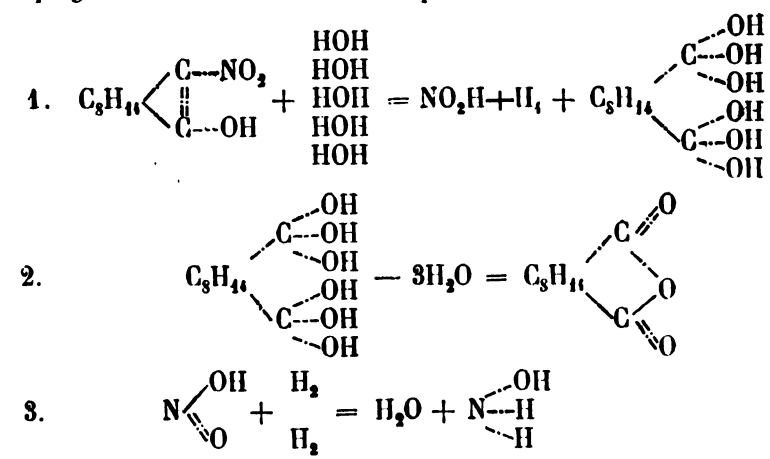
impiegato	calcolato
11,9 cc. di NaOH	12,1 cc.

Il liquido acido distillato contiene acido canforico, non abbiamo trovato nemmeno traccie di prodotti nitrosi, ma bensì quantità assai apprezzabili di ammoniaca, costatata o col reattivo di Nessler o spostandola con soluzione di potassa e facendo arrivare i vapori che si sviluppano, sia sulla carta di tornasole rossa, sia sopra una carta imbevuta di una soluzione di solfato di rame.

Per ottenere i risultati qui esposti bisogna lavorare esattamente come si è detto e si riesce anche meglio nella reazione, ridistillando il prodotto, che si è solidificato nel refrigerante per una seconda volta nelle stesse condizioni.

Rimane dunque dimostrato che per l'azione del vapor d'acqua e dell'acqua con esclusione dell'aria, (1) la nitrocanfora si scinde in acido canforico ed ammoniaca.

È facile spiegare questa reazione sorprendente al primo aspetto, impiegando la formola sovradetta per la nitrocanfora:



(1) Il forte getto di vapor d'acqua, continuato spesso per circa 2 ore, aveva naturalmente scacciata tutta l'aria dall'apparecchio dove si compie la reazione.

Come abbiamo già più indietro veduto l'idrossilamina si forma sempre nella riduzione di questi composti, ma se a blanda distillazione con acqua essa già quasi tutta si decompone in ammoniaca, tanto più è naturale che a quest'alta temperatura alla quale si genera, quando si fa bollire violentemente la nitrocanfora in un atmosfera di vapore d'acqua, anche dopo scacciata l'ultima goccia d'acqua che la ricopriva, tanto più dunque è naturale che si sia decomposta integralmente, lasciando distillare l'ammoniaca che nei distillati abbiamo costatata.

TERZA PARTE

Sulla posizione del bromo nella bromocanfora;

di ROBERTO SCHIFF e P. MAISSEN.

Tempo fa Montgolfier (1) fece vedere che per l'azione dell'idrogeno nascente sulla bromocanfora si rigenera la canfora primitiva. Questa reazione per sè sola sarebbe d'interesse secondario, ma unendola ad altre reazioni che descriveremo in questa memoria, essa acquista grande importanza: difatti essa ci dice ben poco sulla posizione del bromo nella molecola della canfora. Sia questo legato al carbonio o all'ossigeno, si potrà sempre concepire la sostituzione con un atomo d'idrogeno nascente; quando invece si veda che mediante la potassa alcoolica si può raggiungere lo stesso scopo, senza che si introduca un OH come potrebbesi aspettare, deve venire il dubbio che la bromocanfora invece di contenere il gupppo CBr contenga il gruppo OBr. I fatti che stiamo per riferire o che si trovano menzionati nella memoria « sull'azione dell'acido nitrico sulla bromocanfora, » innalzano quasi a certezza questo dubbio e danno il diritto di dire in tesi generale, che nella bromocanfora e nei derivati della bromocanfora, tanto l'azione della potassa alcoolica, quanto dell'idrogeno nascente forniscono prodotti identici.

I. Trattando la bromocanfora con potassa alcoolica e riscaldando il miscuglio sul bagno di sabbia al refrigerante ascendente, il liquido si inscurisce e si forma una quantità considerevole di canfora.

II. La bromocanfora, secondo Montgolfier, coll'idrogeno nascente fornisce canfora.

(1) Bull. Soc. chim. 23. pag. 253.

III. Come in altra memoria si è detto, la bromonitrocanfora con potassa alcoolica fornisce nitrocanfora

IV. La stessa bromonitrocanfora con idrogeno nascente produce la stessa nitrocanfora.

Havvi qui un complesso di reazioni che sono solamente spiegabili ammettendo per la bromocanfora il gruppo OBr: e questo modo di vedere viene grandemente, confermato dal fatto che ci fu dato di ritrovare, cioè che per l'azione del sodio metallico sulla bromocanfora in soluzione di toluene secco, si rigenera la canfora primitiva.

Sciogliendo della bromocanfora nel toluene secco, introducendovi una quantità di sodio metallico corrispondente a 2 atomi, e riscaldando a bagno di sabbia, dopo poco tempo si vede inscurirsi il liquido e mentre sparisce il sodio, depositarsi considerevoli quantità di un precipitato bruno. Finita la reazione si tratta con acqua, si separa lo strato superiore, si dissecca e si distilla. Il liquido acquoso separato, non contiene che bromuro potassico, mentre il toluene nella distillazione lascia nn residuo che distillato con vapore d'acqua fornisce una sostanza bianca che ha tutte le proprietà della canfora, che fonde a 175° e bolle a 204°. Erasi dunque formata della canfora secondo una reazione assai inaspettata, per studiar meglio la natura di questa reazione e per conoscere la forma nella quale la canfora si produce, si rifece la reazione con quantità considerevoli di materiali.

Questa volta però invece di trattare con acqua tutto il contenuto del pallone, si separò meccanicamente il toluene dal precipitato che si era prodotto. Il toluene alla distillazione non lasciò quasi nessun residuo, mentre il precipitato scuro separato, come è detto; fu trattato con acqua nella quale si sciolse momentaneamente dando una soluzione che presto si intorbidava.

Essa fu estratta con etere il quale alla distillazione lasciò un residuo bianco che distillato col vapore d'acqua presentava tutte le proprietà della canfora, fondeva a 176° e bolliva a 204°.

Erasi dunque nella reazione prodotta della sodiocanfora che nel primo sperimento, trattando con acqua tutta la massa risultante dalla reazione, era stata decomposta e la canfora appena formata erasi disciolta nel toluene soprastante. Nel secondo sperimento invece, essendo la sodiocanfora insolubile nel toluene; essa era rimasta nel precipitato mescolata al bromuro potassico e trattando poi con acqua questo residuo secco, vi si era sciolta momentaneamente e decomponendosi poi lentamente, faceva intorbidare il liquido.

Come potrebbesi interpetrare questa semplice e netta reazione senza ricorrere ad una artificiosa serie di reazioni intermedie e

secondarie? Non havvi che la formola $C_{10}H_{15}$ — OBr che possa con naturalezza rispondere a questa interrogazione. Essa da un lato è in perfetta armonia colle singolari reazioni della bromocanfora sopracitate, dall'altro lo è colla formola ossidrilata della canfora che come subito dimostrerò è quella colla quale meglio si possono spiegare tutte le singole reazioni della canfora.

Questa reazione del sodio sulla bromocanfora sarà dunque espressa dalla seguente equazione:

$$C_{10}H_{15}-OBr+2Na=NaBr+C_{10}H_{15}ONa$$

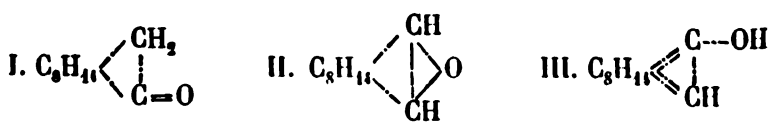
Prima di finire questa nota mi è un caro dovere di dichiarare che, indipendentemente da me e per fatti da esso accertati, l'illustre Professore E. Paternò di Palermo ha riconosciuto probabile la anzidetta posizione del bromo, nella bromocanfora, e mi ha esposto questo suo modo di vedere in una lettera privata.

PARTE QUARTA

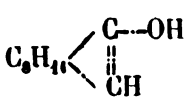
Considerazioni teoretiche sulla costituzione della canfora.

di ROBERTO SCHIFF.

Prima di entrare nella discussione teoretica dei fatti fin qui esposti, mi sia permesso di discutere col solo mezzo dei fatti già conosciuti quale delle tre forme possibili per l'ossigeno della canfora sia la più probabile.



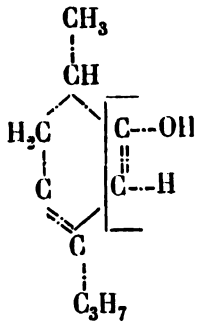
Sono le tre formole che sono state proposte e che rappresentano l'ossigeno chetonico, anidridico e alcoolico. La terza formola è quella di V. Meyer (1) alla quale io sostituirò quest'altra molto simile:



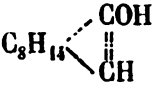
Il gruppo C_8H_{14} rappresenti quella parte del nucleo benzinico

(1) Berichte di Berlino, III, 121.

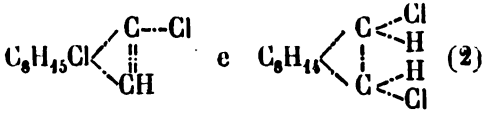
idrato che nella presente formola rimane a sinistra della linea di divisione:



Quali sono gli argomenti che sostengono la formola N. I ? Il più accreditato di tutti è stato dimostrato insufficiente.

Si sapeva che la canfora trattata con PCl_5, senza sviluppare acido cloridrico, dava un bicloruro $C_{10}H_{16}Cl_2$ che facilmente perde HCl e diventa $C_{10}H_{15}Cl$. Ora Spitzer (1) ha dimostrato che nell' azione del percloruro di fosforo, secondo il modo di operare, si formano *due* prodotti $C_{10}H_{16}Cl_2$ isomeri, che facilmente perdono HCl per dare $C_{10}H_{15}Cl$. Questa osservazione è inspiegabile colla formola chetonica, ma deriva naturalmente dalla formola N° III. Difatti, C_8H_{14} 

contiene due lacune e l'acido cloridrico proveniente dall'azione del PCl_5 sull'OH allo stato nascente si attacca o in una lacuna o nell'altra formando così due composti isomeri:



(2)

Fatto poco sorprendente, giacchè sappiamo con quanta facilità la canfora, i terpeni ed i loro derivati si uniscono agli idroacidi.

Dimostrato malsicuro questo argomento si potrebbe cercare di sostenere la formola N° I colla considerazione che probabilmente la

(1) Berichte XI. 1815. 364.

(2) Si potrebbero naturalmente imaginare ancora altri modi di addizione di HCl.

fece nascere. Si disse che la canfora deve contenere il gruppo $=C=O$, perchè per addizione di atomi d'idrogeno si trasforma in borneol, che sta alla canfora come un alcool secondario al suo chetone. Ora anche questo argomento non basta per la stessa ragione come il precedente. Nella riduzione della canfora in borneol si formano come ha mostrato Montgolfier (1) due borneoli diversi, e come è esso possibile che per la trasformazione del gruppo $C=O$ in $C\begin{cases}H\\OH\end{cases}$ si formino due isomeri? Questo nuovo fatto, toglie molta probabilità alla formola chetonica mentre facilmente s'interpreta colla formola ossidrilata.

Questa come dissi contiene due lacune e gli atomi d'idrogeno si possono fissare ora nell'una ora nell'altra e generare così i due borneoli:

Del resto mi pare difficile di capire perchè i sostenitori della formola N° I vogliano ammettere un OH nel borneol piuttosto che nella canfora: nessuno dei due si scioglie nella potassa, tutti due danno il sodio derivato, gli eteri, gl'ester ecc.

L'uno, (il borneol) è vero, un pò più facilmente dell'altro, ma questa è una differenza quantitativa non qualitativa.

Ammettere dunque OH piuttosto nel borneol che nella canfora mi pare incoerente. O lo hanno tutti e due o nessuno dei due.

E come potrebbe la formola N. I. spiegare la formazione del canfotimol per l'azione del iodio sulla canfora, senza chiamare in aiuto una serie di reazioni intermedie e secondarie punto provate mentre, conosciuta l'azione del iodio sui terpeni, quest'era quasi una conseguenza necessaria della formola ossidrilata?

Come spiegare l'esistenza della sodio canfora, dell'acido canfocarbonico, dell'etil, dell'acetilcanfora senza ricorrere a ipotesi tutt'altro che probabili e sostenibili con fatti provati, mentre l'esistenza di tutti questi composti è da prevedersi quando si consideri un prodotto della formola $C_8H_{14}\begin{cases}COH\\CH\end{cases}$

Credo che dopo queste considerazioni si possa impunemente dubitare della formola N. I.

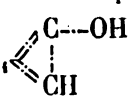
(1) Comptes rendus, 89, N. 2, p. 101.

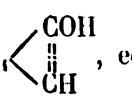
Quel che ho detto fin qui contro la formola I, in gran parte si applica anche alla formola II. Difatti, mentre essa potrebbe a rigore interpretare la formazione di due borneoli diversi, è invece inconciliabile coll'esistenza dei due isomeri $C_{10}H_{16}Cl_2$. Non spiega in nessuna maniera la formazione del canfotimol per l'azione dell'iodio sulla canfora e non permette di rappresentare la generazione della sodiocanfora, dell'acido canfocarbonico, dell'etil-dell'acetilcanfora, senza incorrere negli stessi inconvenienti ai quali è soggetta la forma chetonica dell'ossigeno.

Tenendo conto dei soli fatti fin'ora costatati, la formola, contenente l'ossidrile, è quella che meglio soddisfa alle nostre esigenze.

Difatti l'unica obiezione, però solo apparente, che le si possa muovere è: che essa rappresenta la canfora come un fenol, mentre questa non si scioglie nella potassa e si avvicina nelle sue proprietà assai più agli alcool alti della serie satura. Ma appartiene essa realmente a quella serie, che genera dei fenol e che chiamano serie aromatica? Io credo bensì che essa contiene il nucleo benzinico, ma non credo che lo contenga intatto. Una delle tre lacune è colmata con due atomi di idrogeno e così, mentre tutto il gruppo si avvicina ad un gruppo saturo, anche le proprietà dell'OH si avvicinano a quelle di un OH della serie satura e, come ho fatto vedere nel corso della memoria, anche alcuni derivati della canfora assumono delle reazioni simili a quelle dei derivati corrispondenti di un alcool della serie grassa (nitroderivati).

Pare dunque che quei due atomi d'idrogeno abbiano un'azione debilitante sulle proprietà feniche dell'OH, le quali però per la vicinanza di qualche gruppo elettronegativo facilmente vengono riabilitate (nitrocanfora).

Negli ultimi tempi diversi chimici (1) si sono accostati alla formola C_8H_{14} 

alla quale io propongo, come già dissi di sostituire C_8H_{14} 

, ed io credo che altri molti senza avere avuta l'occasione di esprimere il loro parere tenderanno da questo lato.

Dopo aver cercato di mostrare coll'aiuto dei fatti finora noti,

(1) Blanchard. chem. News 31. p. 111. Ballo. Annalen di Liebig 197. 339. Kachler e Spitzer, Annalen di Liebig. 200. p. 362.

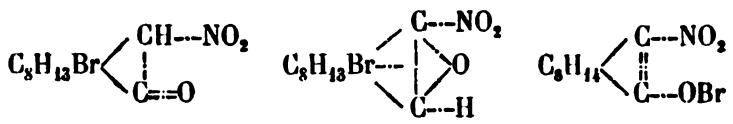
che la formola ossidrilata per la canfora è senza dubbio quella da preferirsi; io ritorno ai fatti esposti in questa memoria e cercherò di dimostrare che essi non sono interpretabili che dalla sola formola contente l'ossidrile.

La bromocanfora coll'idrogeno e colla potassa alcóolica dà canfora e col sodio metallico: sodiocanfora.

Questi fatti come già si è detto non sono intelligibili che ammettendo nella bromocanfora il gruppo— OBr. Il quale per queste stesse reazioni, e specialmente per la prima, domanda un —OH nella canfora libera.

La bromocanfora coll'acido nitrico diventa bromonitrocanfora; composto affatto neutro che secondo le tre formole I, II, e III potrebbe essere:

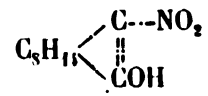
I. II. III.



Questo coll'idrogeno nascente o colla potassa alcoolica scambia Br con H è diventa un forte fenol (la nitrocanfora).

I. II. III.

? ?

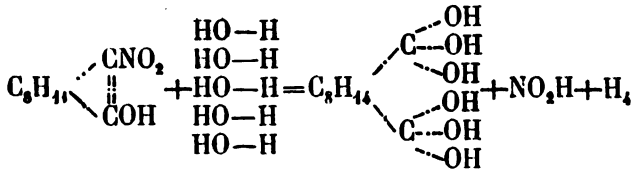


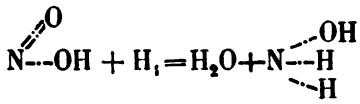
Secondo I e II, la nitrocanfora sarebbe:

Formole che non danno in nessuna maniera ragione delle forti proprietà feniche del prodotto e che sono perciò inaccettabili.

La nitrocanfora sotto l'azione del vapor d'acqua si trasforma in acido canforico e idrossilamina (1) reazione facilmente intelligibile colla formola III:

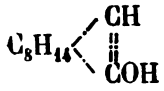
(1) Che come è detto si ottiene in forma di ammoniaca.



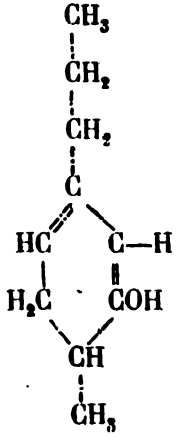


mentre non può essere rappresentata mediante le formole I e II; come in genere qualunque formola, che ad uno dei due atomi di carbonio che entrano in reazione abbia legato direttamente un atomo d'idrogeno, sarà inetta ad interpretare questa reazione. Ed è questa stessa reazione che chiede che nella formola III i due atomi di carbonio toccati dalla reazione siano uniti da doppia valenza.

Dopo i fatti e le considerazioni esposte in questa memoria credo che non si possa esimersi dall'accettare per la canfora la formola:



In quanto poi alla formola di costituzione completa di questa sostanza, io credo che tenendo conto delle ultime ricerche in proposito e specialmente di quelle estesissime sui timoli fatti dal Prof. E. Paternò, la formola più probabile sarà:



Metto in questa posizione i due atomi d' idrogeno addizionali, perchè in qualunque altra posizione o non si otterrebbe nessun atomo di carbonio asimmetrico oppure si distruggerebbe il gruppo $\begin{matrix} CH \\ \| \\ COH \end{matrix}$, a mio parere indispensabile per la canfora. E sebbene non si possa dire in tesi generale che qualunque prodotto attivo alla luce polarizzata debba contenere un atomo di carbonio asimmetrico, pure è infinitamente più probabile che lo contenga.

Metto fine a questa memoria riserbandomi di continuare lo studio ulteriore dei prodotti qui descritti e che in parte si trova già compiuto.

Modena. Laboratorio chimico dell'Università, giugno, 1880.

Sugli acidi timolglicolici:

Nota del Prof. P. SPICA.

Avendo avuto a mia disposizione da 10 a 15 gr. per uno dei due timoli, cioè del timol naturale e del canfotimol, (sintetico) volli studiare su di essi l'azione dell'acido monocloroacetico in presenza di una soluzione di soda caustica, e in questa nota io esporrò i risultati delle mie esperienze fatte sul proposito nel laboratorio di chimica generale dell'Ill.mo Prof. Filippuzzi.

Derivati del timol naturale.

Gr. 12 di timol naturale vennero riscaldati a b. m. con gr.7,5 di ac. monocloroacetico fino a fusione e il miscuglio venne poscia addizionato poco a poco con circa gr. 50 di soluzione di soda caustica avente la densità = 1,35. Mano mano che si aggiungeva la soda si osservava che in un primo periodo, anco dopo forte agitazione, la soda non si mescolava, che in un secondo periodo si otteneva una soluzione perfetta e che finalmente in un terzo periodo si formavano due strati i quali non arrivavano ad incorporarsi nè per aggiunta di un eccesso di soda nè per lunga agitazione. Dopo questo terzo periodo aggiungendo al prodotto della reazione circa un egual volume d'acqua si ebbe un liquido omogeneo che fu addizionato con acido cloridrico, neutralizzato con carbonato ammonico ed agitato

con etere parecchie volte. Si ottennero in tal modo una soluzione eterea che lasciò per residuo gr. 9 di timol inalterato e una soluzione acquosa alcalina, la quale per l' aggiunta di acido cloridrico fornì un precipitato bianco cristallino. Questo precipitato venne separato, lavato e disseccato tra carta.

Sul timol ricavato (gr. 9) fu ripetuta l'azione dell'ac. monocloracetico (impiegandone un eccesso-circa 7 gr.) Si osservarono i fenomeni stessi che si sono precedentemente accennati e si ottenne nuovo acido precipitato e gr. 5 di timol inattaccato. (In questa operazione fu impiegata potassa invece di soda). Sui gr. 5 di timol si tornò ad operare come prima impiegando un eccesso di ac. monocloracetico e si ottenne anco qui nuova quantità di acido e gr. 3 di timol inalterato, che non vennero più impiegati.

I prodotti acidi avuti nelle diverse operazioni fondevano tutti bene ed alla stessa temperatura, cosicchè furono mescolati per praticarne la purificazione. Da gr. 9 di timol, che in totale era stato trasformato, si ottennero circa 11 gr. di prodotto acido grezzo (1).

Il miscuglio delle diverse porzioni venne cristallizzato due volte dall' alcool acquoso e si ottenne in tal modo l'*acido timolglicolico*, perfettamente bianco, inodoro, quasi insaporo o appena dolciastro, cristallizzato in belli prismetti duri solubili molto nell'alcool e nell'etere e pochissimo solubili nell'acqua. Disseccato all'aria e poi scaldato per parecchie ore a 100° non perde di peso. Quando è stato ricristallizzato un paio di volte fonde benissimo a 147-148°. All'analisi si sono avuti i seguenti risultati:

Gr. 0,2790 di sostanza fornirono gr.0,7048 di anidride carbonica e gr. 0,196 di acqua.

Cioè in 100 parti :

Carbonio	68,89
Idrogeno	7,80

La teoria per l' acido timolglicolico $C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\OCH_2.CO_2H.\end{cases}$ richiede

(1) La quantità di acido timolglicolico che teoreticamente si doveva formare da 9 gr. di timol era gr. 11,09.

in 100 parti :

Carbonio	69,23
Idrogeno	7,69 (1)

Una porzione di quest'acido venne sciolta nell'alcole e trattata a b. m. con acqua di barite fino a reazione alcalina, indi fu precipitato l'eccesso di bario a caldo con una corrente di anidride carbonica, fu filtrato, ed il liquido venne svaporato a b. m. per ottenere il sale di bario. Mano mano che succedeva la evaporazione si formava alla superficie del liquido una pellicola molto resistente e, se si lasciava raffreddare, il sale non cristallizzava. Nella pellicola anco col microscopio non si osservava alcun punto cristallino, però da essa si potevano ricavare mediante acido solforico, e solfato di bario e acido fusibile a 147-148°; essa pellicola inoltre dopo di essere stata lasciata per qualche tempo all' aria forniva all' analisi dei risultati concordanti con quelli richiesti dal timolglicolato di bario. Si riuscì ad ottenere il sale cristallizzato lasciando ad evaporazione spontanea, il liquido dal quale per evaporazione a b. m. erano state separate per due volte le pellicole sopra accennate. Dopo parecchi giorni di riposo all' aria si era formato nel seno della soluzione un deposito cristallino che si scioglieva a caldo nell'acqua, che si scioglieva anco un poco nell' alcole e che guardato al microscopio si mostrava in cristalli isolati. Tali cristalli erano delle forme di passaggio da un prisma ad un ottaedro in cui però le facce di quest'ultimo prevalevano. Il timolglicolato di bario è un sale idrato e perde la sua acqua di cristallizzazione a 120-130°. Se si riscalda oltre tale temperatura si decompone. All' analisi ha dato i seguenti risultati :

I. Gr. 0,8870 di sale (le pellicole sopracennate dopo di essere restate all'aria fino a diventare friabili), disseccati a 130°, perdettero gr. 0,0558 di acqua;

II. Gr. 0,6923 di sale (deposito dell'evaporazione spontanea) perdettero, col disseccamento a 130°, gr. 0,0448 di acqua;

III. Gr. 0,3110 di sale di bario, disseccato a 130°, fornirono gr. 0,132 di solfato di bario.

(1) Dopo che avevo fatto la preparazione di quest'acido ho letto nel J. f. pr. ch, t. XXI, p. 159, che L. Saarbach studiando l'azione dell'acido monocloroacetico su diversi fenoli, preparò dal timol anco l'acido timolglicolico che egli chiama *ossitimilacetico*. Il Saarbach dice che il punto di fusione dell'acido è a 148°, ma non descrive nè sali, nè derivati di esso.

P. S.

Cioè in 100 parti:

	I	II	III
Acqua trovata	6,22	6,47	—
Solfato baritico trovato	—	—	42,44

Un sale della formola $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ba+2H_2O$, per la disidratazione perderebbe il 6,13 % di acqua e il sale disidratato poi fornirebbe il 42,28 % di solfato di bario. Cosicchè il timolglicolato di bario cristallizza con due molecole d'acqua.

Il *sale di piombo* dell'acido timolglicolico si ottiene preparando il sale ammonico corrispondente e precipitandone la soluzione con acetato neutro di piombo. È un precipitato caseoso che si agglomera e che separato dall'acqua madre, lavato e disseccato all'aria, assume l'aspetto della gomma. Scaldato leggermente si rammollisce e se si scalda sopra 100° si decompone; si scioglie appena nell'acqua calda e mediocremente nell' alcole; è anidro. All' analisi, dopo di essere stato lasciato all' aria fino al momento di divenir friabile, ha fornito i seguenti numeri:

Gr. 0,3550 di sale scomposti con acido solforico dettero gr.0,1724 di solfato di piombo.

Cioè in 100 parti.

Solfato di piombo trovato 48,56

Il sale $(C_{12}H_{15}O_3)_2Pb$ fornirebbe, secondo la teoria, il 48,79 di solfato di piombo.

Il *timolglicolato d'argento* fu ottenuto precipitando con nitrato d'argento la soluzione dell' acido in presenza di un poco d' ammoniaca, raccogliendo il precipitato sopra un filtro, lavandolo, sciogliendolo nell'acqua bollente e facendolo depositare per il raffreddamento della soluzione acquosa. Ha apparenza fioccosa ma se si osserva al microscopio si trova costituito da piccoli prismetti; si scioglie poco nell'acqua fredda e mediocremente nella bollente. Alla luce si altera poco e principalmente quando è umido. Scaldato lentamente si scompone, lascia argento metallico e dà un poco di sublimato acido che fonde a 147° (probabilmente è l'acido timolglicolico). All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1900 di sale fornirono gr.0,0650 di argento.

Cioè in 100 parti:

Argento trovato 34,21.

fece nascere. Si disse che la canfora deve contenere il gruppo $=C=O$, perchè per addizione di atomi d'idrogeno si trasforma in borneol, che sta alla canfora come un alcool secondario al suo chetone. Ora anche questo argomento non basta per la stessa ragione come il precedente. Nella riduzione della canfora in borneol si formano come ha mostrato Montgolfier (1) due borneoli diversi, e come è esso possibile che per la trasformazione del gruppo $C=O$ in $C\begin{cases} H \\ OH \end{cases}$ si formino due isomeri? Questo nuovo fatto, toglie molta probabilità alla formola chetonica mentre facilmente s'interpreta colla formola ossidrilata.

Questa come dissi contiene due lacune e gli atomi d'idrogeno si possono fissare ora nell'una ora nell'altra e generare così i due borneoli:

$$C_8H_{16}\begin{cases} C-OH \\ \vdots \\ CH \end{cases} \qquad C_8H_{16}\begin{cases} C\begin{cases} H \\ OH \end{cases} \\ | \\ CH_2 \end{cases}$$

Del resto mi pare difficile di capire perchè i sostenitori della formola N° I vogliano ammettere un OH nel borneol piuttosto che nella canfora: nessuno dei due si scioglie nella potassa, tutti due danno il sodio derivato, gli eteri, gl'ester ecc.

L'uno, (il borneol) è vero, un pò più facilmente dell'altro, ma questa è una differenza quantitativa non qualitativa.

Ammettere dunque OH piuttosto nel borneol che nella canfora mi pare incoerente. O lo hanno tutti e due o nessuno dei due.

E come potrebbe la formola N. I. spiegare la formazione del canfotimol per l'azione del iodio sulla canfora, senza chiamare in aiuto una serie di reazioni intermedie e secondarie punto provate mentre, conosciuta l'azione del iodio sui terpeni, quest'era quasi una conseguenza necessaria della formola ossidrilata?

Come spiegare l'esistenza della sodio canfora, dell'acido canfocarbonico, dell'etil, dell'acetilcanfora senza ricorrere a ipotesi tutt'altro che probabili e sostenibili con fatti provati, mentre l'esistenza di tutti questi composti è da prevedersi quando si consideri un prodotto della formola $C_8H_{14}\begin{cases} COH \\ \vdots \\ CH \end{cases}$

Credo che dopo queste considerazioni si possa impunemente dubitare della formola N. I.

(1) Comptes rendus, 89, N. 2, p. 101.

Quel che ho detto fin qui contro la formola I, in gran parte si applica anche alla formola II. Difatti, mentre essa potrebbe a rigore interpretare la formazione di due borneoli diversi, è invece inconciliabile coll'esistenza dei due isomeri $C_{10}H_{16}Cl_2$. Non spiega in nessuna maniera la formazione del canfotimol per l'azione dell'iodio sulla canfora e non permette di rappresentare la generazione della sodiocanfora, dell'acido canfocarbonico, dell'etil-dell'acetilcanfora, senza incorrere negli stessi inconvenienti ai quali è soggetta la forma chetonica dell'ossigeno.

Tenendo conto dei soli fatti fin'ora costatati, la formola, contenente l'ossidrile, è quella che meglio soddisfa alle nostre esigenze.

Difatti l'unica obiezione, però solo apparente, che le si possa muovere è: che essa rappresenta la canfora come un fenol, mentre questa non si scioglie nella potassa e si avvicina nelle sue proprietà assai più agli alcool alti della serie satura. Ma appartiene essa realmente a quella serie, che genera dei fenol e che chiamano serie aromatica? Io credo bensì che essa contiene il nucleo benzinico, ma non credo che lo contenga intatto. Una delle tre lacune è colmata con due atomi di idrogeno e così, mentre tutto il gruppo si avvicina ad un gruppo saturo, anche le proprietà dell'OH si avvicinano a quelle di un OH della serie satura e, come ho fatto vedere nel corso della memoria, anche alcuni derivati della canfora assumono delle reazioni simili a quelle dei derivati corrispondenti di un alcool della serie grassa (nitroderivati).

Pare dunque che quei due atomi d'idrogeno abbiano un'azione debilitante sulle proprietà feniche dell'OH, le quali però per la vicinanza di qualche gruppo elettronegativo facilmente vengono riabilitate (nitrocanfora).

Negli ultimi tempi diversi chimici (1) si sono accostati alla formola $C_8H_{11}\left\langle\begin{matrix}C\text{---}OH\\ \vdots\\ CH\end{matrix}\right.$ alla quale io propongo, come già dissi di sostituire $C_8H_{11}\left\langle\begin{matrix}COH\\ \|\\ CH\end{matrix}\right.$, ed io credo che altri molti senza avere avuta l'occasione di esprimere il loro parere tenderanno da questo lato.

Dopo aver cercato di mostrare coll'aiuto dei fatti finora noti,

(1) Blanchard. chem. News 31. p. 111. Ballo. Annalen di Liebig 197. 339. Kachler e Spitzer, Annalen di Liebig. 200. p. 362.

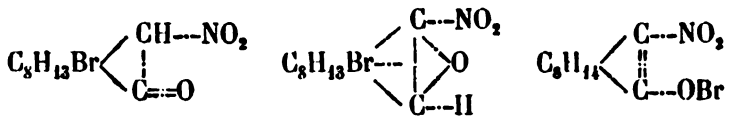
che la formola ossidrilata per la canfora è senza dubbio quella da preferirsi; io ritorno ai fatti esposti in questa memoria e cercherò di dimostrare che essi non sono interpretabili che dalla sola formola contente l'ossidrile.

La bromocanfora coll'idrogeno e colla potassa alcóolica dà canfora e col sodio metallico: sodiocanfora.

Questi fatti come già si è detto non sono intelligibili che ammettendo nella bromocanfora il gruppo— OBr. Il quale per queste stesse reazioni, e specialmente per la prima, domanda un —OH nella canfora libera.

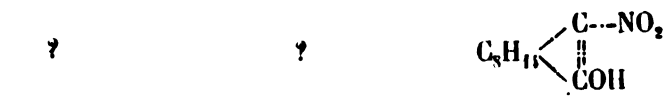
La bromocanfora coll'acido nitrico diventa bromonitrocanfora; composto affatto neutro che secondo le tre formole I, II, e III potrebbe essere:

I. II. III.

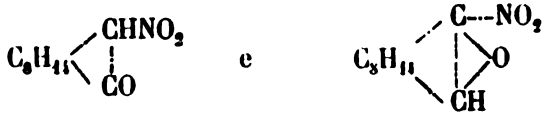


Questo coll'idrogeno nascente o colla potassa alcoolica scambia Br con H è diventa un forte fenol (la nitrocanfora).

I. II. III.



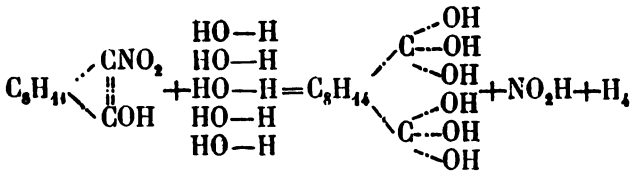
Secondo I e II, la nitrocanfora sarebbe:

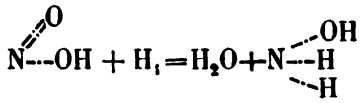


Formole che non danno in nessuna maniera ragione delle forti proprietà feniche del prodotto e che sono perciò inaccettabili.

La nitrocanfora sotto l'azione del vapor d'acqua si trasforma in acido canforico e idrossilamina (1) reazione facilmente intelligibile colla formola III:

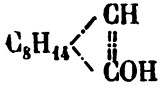
(1) Che come è detto si ottiene in forma di ammoniaca.



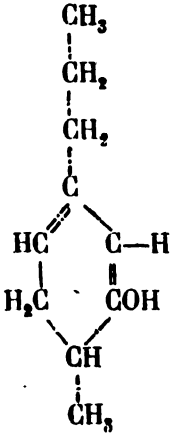


mentre non può essere rappresentata mediante le formole I e II; come in genere qualunque formola, che ad uno dei due atomi di carbonio che entrano in reazione abbia legato direttamente un atomo d'idrogeno, sarà inetta ad interpretare questa reazione. Ed è questa stessa reazione che chiede che nella formola III i due atomi di carbonio toccati dalla reazione siano uniti da doppia valenza.

Dopo i fatti e le considerazioni esposte in questa memoria credo che non si possa esimersi dall'accettare per la canfora la formola:



In quanto poi alla formola di costituzione completa di questa sostanza, io credo che tenendo conto delle ultime ricerche in proposito e specialmente di quelle estesissime sui timoli fatti dal Prof. E. Paternò, la formola più probabile sarà:



Metto in questa posizione i due atomi d' idrogeno addizionali, perchè in qualunque altra posizione o non si otterrebbe nessun atomo di carbonio asimmetrico oppure si distruggerebbe il gruppo $\begin{matrix} CH \\ \| \\ COH \end{matrix}$, a mio parere indispensabile per la canfora. E sebbene non si possa dire in tesi generale che qualunque prodotto attivo alla luce polarizzata debba contenere un atomo di carbonio asimmetrico, pure è infinitamente più probabile che lo contenga.

Metto fine a questa memoria riserbandomi di continuare lo studio ulteriore dei prodotti qui descritti e che in parte si trova già compiuto.

Modena. Laboratorio chimico dell'Università, giugno, 1880.

Sugli acidi timolglicolici:

Nota del Prof. P. SPICA.

Avendo avuto a mia disposizione da 10 a 15 gr. per uno dei due timoli, cioè del timol naturale e del canfotimol, (sintetico) volli studiare su di essi l'azione dell'acido monocloroacetico in presenza di una soluzione di soda caustica, e in questa nota io esporrò i risultati delle mie esperienze fatte sul proposito nel laboratorio di chimica generale dell'Ill.mo Prof. Filippuzzi.

Derivati del timol naturale.

Gr. 12 di timol naturale vennero riscaldati a b. m. con gr.7,5 di ac. monocloroacetico fino a fusione e il miscuglio venne poscia addizionato poco a poco con circa gr. 50 di soluzione di soda caustica avente la densità = 1,35. Mano mano che si aggiungeva la soda si osservava che in un primo periodo, anco dopo forte agitazione, la soda non si mescolava, che in un secondo periodo si otteneva una soluzione perfetta e che finalmente in un terzo periodo si formavano due strati i quali non arrivavano ad incorporarsi nè per aggiunta di un eccesso di soda nè per lunga agitazione. Dopo questo terzo periodo aggiungendo al prodotto della reazione circa un egual volume d'acqua si ebbe un liquido omogeneo che fu addizionato con acido cloridrico, neutralizzato con carbonato ammonico ed agitato

con etere parecchie volte. Si ottennero in tal modo una soluzione eterea che lasciò per residuo gr. 9 di timol inalterato e una soluzione acquosa alcalina, la quale per l' aggiunta di acido cloridrico fornì un precipitato bianco cristallino. Questo precipitato venne separato, lavato e disseccato tra carta.

Sul timol ricavato (gr. 9) fu ripetuta l'azione dell'ac. monocloracetico (impiegandone un eccesso-circa 7 gr.) Si osservarono i fenomeni stessi che si sono precedentemente accennati e si ottenne nuovo acido precipitato e gr. 5 di timol inattaccato. (In questa operazione fu impiegata potassa invece di soda). Sui gr. 5 di timol si tornò ad operare come prima impiegando un eccesso di ac. monocloracetico e si ottenne anco qui nuova quantità di acido e gr. 3 di timol inalterato, che non vennero più impiegati.

I prodotti acidi avuti nelle diverse operazioni fondevano tutti bene ed alla stessa temperatura, cosicchè furono mescolati per praticarne la purificazione. Da gr. 9 di timol, che in totale era stato trasformato, si ottennero circa 11 gr. di prodotto acido grezzo (1).

Il miscuglio delle diverse porzioni venne cristallizzato due volte dall' alcool acquoso e si ottenne in tal modo l' *acido timolglicolico*, perfettamente bianco, inodoro, quasi insaporo o appena dolciastro, cristallizzato in belli prismetti duri solubili molto nell'alcool e nell'etere e pochissimo solubili nell'acqua. Disseccato all'aria e poi scaldato per parecchie ore a 100° non perde di peso. Quando è stato ricristallizzato un paio di volte fonde benissimo a 147-148°. All'analisi si sono avuti i seguenti risultati:

Gr. 0,2790 di sostanza fornirono gr.0,7048 di anidride carbonica e gr. 0,196 di acqua.

Cioè in 100 parti :

Carbonio	68,89
Idrogeno	7,80

La teoria per l' acido timolglicolico $C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\OCH_2.CO_2H.\end{cases}$ richiede

(1) La quantità di acido timolglicolico che teoreticamente si doveva formare da 9 gr. di timol era gr. 11,09.

in 100 parti :

Carbonio 69,23
Idrogeno 7,69 (1)

Una porzione di quest'acido venne sciolta nell'alcole e trattata a b. m. con acqua di barite fino a reazione alcalina, indi fu precipitato l'eccesso di bario a caldo con una corrente di anidride carbonica, fu filtrato, ed il liquido venne svaporato a b. m. per ottenere il sale di bario. Mano mano che succedeva la evaporazione si formava alla superficie del liquido una pellicola molto resistente e, se si lasciava raffreddare, il sale non cristallizzava. Nella pellicola anco col microscopio non si osservava alcun punto cristallino, però da essa si potevano ricavare mediante acido solforico, e solfato di bario e acido fusibile a 147-148°; essa pellicola inoltre dopo di essere stata lasciata per qualche tempo all' aria forniva all' analisi dei risultati concordanti con quelli richiesti dal timolglicolato di bario. Si riuscì ad ottenere il sale cristallizzato lasciando ad evaporazione spontanea, il liquido dal quale per evaporazione a b. m. erano state separate per due volte le pellicole sopra accennate. Dopo parecchi giorni di riposo all' aria si era formato nel seno della soluzione un deposito cristallino che si scioglieva a caldo nell'acqua, che si scioglieva anco un poco nell' alcole e che guardato al microscopio si mostrava in cristalli isolati. Tali cristalli erano delle forme di passaggio da un prisma ad un ottaedro in cui però le facce di quest'ultimo prevalevano. Il timolglicolato di bario è un sale idrato e perde la sua acqua di cristallizzazione a 120-130°. Se si riscalda oltre tale temperatura si decompone. All' analisi ha dato i seguenti risultati :

I. Gr. 0,8870 di sale (le pellicole sopracennate dopo di essere restate all'aria fino a diventare friabili), disseccati a 130°, perdettero gr. 0,0558 di acqua;

II. Gr.0,6923 di sale (deposito dell'evaporazione spontanea) perdettero, col disseccamento a 130°, gr. 0,0448 di acqua;

III. Gr. 0,3110 di sale di bario, disseccato a 130°, fornirono gr. 0,132 di solfato di bario.

(1) Dopo che avevo fatto la preparazione di quest'acido ho letto nel J. f. pr. ch, t. XXI, p. 159, che L. Saarbach studiando l'azione dell'acido monocloroacetico su diversi fenoli, preparò dal timol anco l'acido timolglicolico che egli chiama *ossitimilacetico*. Il Saarbach dice che il punto di fusione dell'acido è a 148°, ma non descrive nè sali, nè derivati di esso.

P. S.

Cioè in 100 parti:

	I	II	III
Acqua trovata	6,22	6,47	—
Solfato baritico trovato	—	—	42,44

Un sale della formola $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ba+2H_2O$, per la disidratazione perderebbe il 6,13 % di acqua e il sale disidratato poi fornirebbe il 42,28 % di solfato di bario. Cosicchè il timolglicolato di bario cristallizza con due molecole d'acqua.

Il *sale di piombo* dell'acido timolglicolico si ottiene preparando il sale ammonico corrispondente e precipitandone la soluzione con acetato neutro di piombo. È un precipitato caseoso che si agglomera e che separato dall'acqua madre, lavato e disseccato all'aria, assume l'aspetto della gomma. Scaldato leggermente si rammollisce e se si scalda sopra 100° si decompone; si scioglie appena nell'acqua calda e mediocremente nell' alcole; è anidro. All' analisi, dopo di essere stato lasciato all' aria fino al momento di divenir friabile, ha fornito i seguenti numeri:

Gr. 0,3550 di sale scomposti con acido solforico dettero gr.0,1724 di solfato di piombo.

Cioè in 100 parti.

Solfato di piombo trovato 48,56

Il sale $(C_{12}H_{15}O_3)_2Pb$ fornirebbe, secondo la teoria, il 48,79 di solfato di piombo.

Il *timolglicolato d'argento* fu ottenuto precipitando con nitrato d'argento la soluzione dell' acido in presenza di un poco d' ammoniaca, raccogliendo il precipitato sopra un filtro, lavandolo, sciogliendolo nell'acqua bollente e facendolo depositare per il raffreddamento della soluzione acquosa. Ha apparenza fioccosa ma se si osserva al microscopio si trova costituito da piccoli prismetti; si scioglie poco nell'acqua fredda e mediocremente nella bollente. Alla luce si altera poco e principalmente quando è umido. Scaldato lentamente si scompone, lascia argento metallico e dà un poco di sublimato acido che fonde a 147° (probabilmente è l'acido timolglicolico). All'analisi diede i seguenti risultati:

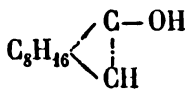
Gr. 0,1900 di sale fornirono gr.0,0650 di argento.

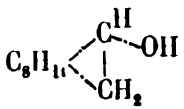
Cioè in 100 parti:

Argento trovato 34,21.

fece nascere. Si disse che la canfora deve contenere il gruppo $=C=O$, perchè per addizione di atomi d'idrogeno si trasforma in borneol, che sta alla canfora come un alcool secondario al suo chetone. Ora anche questo argomento non basta per la stessa ragione come il precedente. Nella riduzione della canfora in borneol si formano come ha mostrato Montgolfier (1) due borneoli diversi, e come è esso possibile che per la trasformazione del gruppo $C=O$ in $C\begin{cases}H\\OH\end{cases}$ si formino due isomeri? Questo nuovo fatto, toglie molta probabilità alla formola chetonica mentre facilmente s'interpreta colla formola ossidrilata.

Questa come dissi contiene due lacune e gli atomi d'idrogeno si possono fissare ora nell'una ora nell'altra e generare così i due borneoli:





Del resto mi pare difficile di capire perchè i sostenitori della formola N° I vogliano ammettere un OH nel borneol piuttosto che nella canfora: nessuno dei due si scioglie nella potassa, tutti due danno il sodio derivato, gli eteri, gl'ester ecc.

L'uno, (il borneol) è vero, un pò più facilmente dell'altro, ma questa è una differenza quantitativa non qualitativa.

Ammettere dunque OH piuttosto nel borneol che nella canfora mi pare incoerente. O lo hanno tutti e due o nessuno dei due.

E come potrebbe la formola N. I. spiegare la formazione del canfotimol per l'azione del iodio sulla canfora, senza chiamare in aiuto una serie di reazioni intermedie e secondarie punto provate mentre, conosciuta l'azione del iodio sui terpeni, quest'era quasi una conseguenza necessaria della formola ossidrilata?

Come spiegare l'esistenza della sodio canfora, dell'acido canfocarbonico, dell'etil, dell'acetilcanfora senza ricorrere a ipotesi tutt'altro che probabili e sostenibili con fatti provati, mentre l'esistenza di tutti questi composti è da prevedersi quando si consideri un prodotto della formola $C_8H_{14}\begin{cases}COH\\CH\end{cases}$

Credo che dopo queste considerazioni si possa impunemente dubitare della formola N. I.

(1) Comptes rendus, 89, N. 2, p. 101.

Quel che ho detto fin qui contro la formola I, in gran parte si applica anche alla formola II. Difatti, mentre essa potrebbe a rigore interpretare la formazione di due borneoli diversi, è invece inconciliabile coll'esistenza dei due isomeri $C_{10}H_{16}Cl_2$. Non spiega in nessuna maniera la formazione del canfotimol per l'azione dell'iodio sulla canfora e non permette di rappresentare la generazione della sodiocanfora, dell'acido canfocarbonico, dell'etil-dell'acetilcanfora, senza incorrere negli stessi inconvenienti ai quali è soggetta la forma chetonica dell'ossigeno.

Tenendo conto dei soli fatti fin'ora costatati, la formola, contenente l'ossidrile, è quella che meglio soddisfa alle nostre esigenze.

Difatti l'unica obiezione, però solo apparente, che le si possa muovere è: che essa rappresenta la canfora come un fenol, mentre questa non si scioglie nella potassa e si avvicina nelle sue proprietà assai più agli alcool alti della serie satura. Ma appartiene essa realmente a quella serie, che genera dei fenol e che chiamano serie aromatica? Io credo bensì che essa contiene il nucleo benzinico, ma non credo che lo contenga intatto. Una delle tre lacune è colmata con due atomi di idrogeno e così, mentre tutto il gruppo si avvicina ad un gruppo saturo, anche le proprietà dell'OH si avvicinano a quelle di un OH della serie satura e, come ho fatto vedere nel corso della memoria, anche alcuni derivati della canfora assumono delle reazioni simili a quelle dei derivati corrispondenti di un alcool della serie grassa (nitroderivati).

Pare dunque che quei due atomi d'idrogeno abbiano un'azione debilitante sulle proprietà feniche dell'OH, le quali però per la vicinanza di qualche gruppo elettronegativo facilmente vengono riabilitate (nitrocanfora).

Negli ultimi tempi diversi chimici (1) si sono accostati alla formola $C_8H_{11}\left\langle\begin{matrix}C\text{---}OH\\ \|\\ CH\end{matrix}\right.$ alla quale io propongo, come già dissi di sostituire $C_8H_{11}\left\langle\begin{matrix}COH\\ \|\\ CH\end{matrix}\right.$, ed io credo che altri molti senza avere avuta l'occasione di esprimere il loro parere tenderanno da questo lato.

Dopo aver cercato di mostrare coll'aiuto dei fatti finora noti,

(1) Blanchard. chem. News 31. p. 111. Ballo. Annalen di Liebig 197. 339. Kachler e Spitzer, Annalen di Liebig. 200. p. 362.

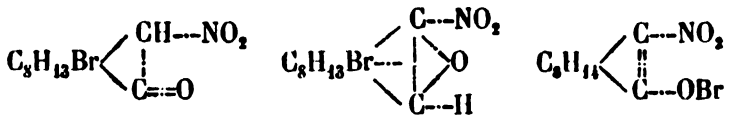
che la formola ossidrilata per la canfora è senza dubbio quella da preferirsi; io ritorno ai fatti esposti in qnesta memoria e cercherò di dimostrare che essi non sono interpretabili che dalla sola formola contente l'ossidrile.

La bromocanfora coll'idrogeno e colla potassa alcóolica dà canfora e col sodio metallico: sodiocanfora.

Questi fatti come già si è detto non sono intelligibili che ammettendo nella bromocanfora il gruppo— OBr. Il quale per queste stesse reazioni, e specialmente per la prima, domanda un —OH nella canfora libera.

La bromocanfora coll'acido nitrico diventa bromonitrocanfora; composto affatto neutro che secondo le tre formole I, II, e III potrebbe essere:

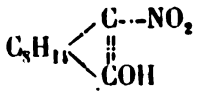
I. II. III.



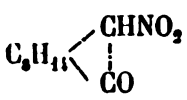
Questo coll'idrogeno nascente o colla potassa alcoolica scambia Br con H è diventa un forte fenol (la nitrocanfora).

I. II. III.

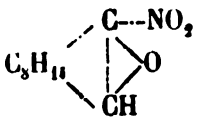
? ?



Secondo I e II, la nitrocanfora sarebbe:



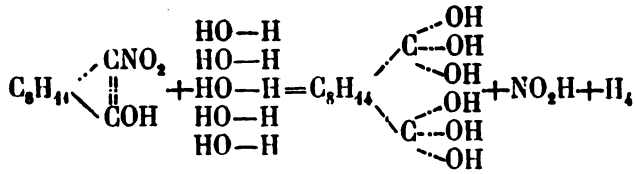
e

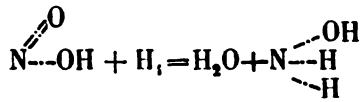


Formole che non danno in nessuna maniera ragione delle forti proprietà feniche del prodotto e che sono perciò inaccettabili.

La nitrocanfora sotto l'azione del vapor d'acqua si trasforma in acido canforico e idrossilamina (1) reazione facilmente intelligibile colla formola III:

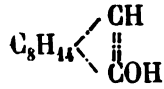
(1) Che come è detto si ottiene in forma di ammoniaca.



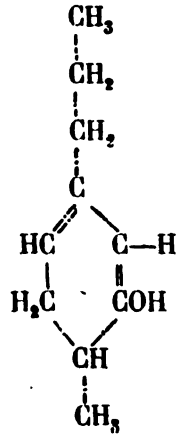


mentre non può essere rappresentata mediante le formole I e II; come in genere qualunque formola, che ad uno dei due atomi di carbonio che entrano in reazione abbia legato direttamente un atomo d'idrogeno, sarà inetta ad interpretare questa reazione. Ed è questa stessa reazione che chiede che nella formola III i due atomi di carbonio toccati dalla reazione siano uniti da doppia valenza.

Dopo i fatti e le considerazioni esposte in questa memoria credo che non si possa esimersi dall'accettare per la canfora la formola:



In quanto poi alla formola di costituzione completa di questa sostanza, io credo che tenendo conto delle ultime ricerche in proposito e specialmente di quelle estesissime sui timoli fatti dal Prof. E. Paternò, la formola più probabile sarà:



Metto in questa posizione i due atomi d' idrogeno addizionali, perchè in qualunque altra posizione o non si otterrebbe nessun atomo di carbonio asimmetrico oppure si distruggerebbe il gruppo $\begin{matrix} CH \\ \| \\ COH \end{matrix}$, a mio parere indispensabile per la canfora. E sebbene non si possa dire in tesi generale che qualunque prodotto attivo alla luce polarizzata debba contenere un atomo di carbonio asimmetrico, pure è infinitamente più probabile che lo contenga.

Metto fine a questa memoria riserbandomi di continuare lo studio ulteriore dei prodotti qui descritti e che in parte si trova già compiuto.

Modena. Laboratorio chimico dell'Università, giugno, 1880.

Sugli acidi timolglicolici:

Nota del Prof. P. SPICA.

Avendo avuto a mia disposizione da 10 a 15 gr. per uno dei due timoli, cioè del timol naturale e del canfotimol, (sintetico) volli studiare su di essi l'azione dell'acido monocloroacetico in presenza di una soluzione di soda caustica, e in questa nota io esporrò i risultati delle mie esperienze fatte sul proposito nel laboratorio di chimica generale dell'Ill.mo Prof. Filippuzzi.

Derivati del timol naturale.

Gr. 12 di timol naturale vennero riscaldati a b. m. con gr.7,5 di ac. monocloroacetico fino a fusione e il miscuglio venne poscia addizionato poco a poco con circa gr. 50 di soluzione di soda caustica avente la densità = 1,35. Mano mano che si aggiungeva la soda si osservava che in un primo periodo, anco dopo forte agitazione, la soda non si mescolava, che in un secondo periodo si otteneva una soluzione perfetta e che finalmente in un terzo periodo si formavano due strati i quali non arrivavano ad incorporarsi nè per aggiunta di un eccesso di soda nè per lunga agitazione. Dopo questo terzo periodo aggiungendo al prodotto della reazione circa un egual volume d'acqua si ebbe un liquido omogeneo che fu addizionato con acido cloridrico, neutralizzato con carbonato ammonico ed agitato

con etere parecchie volte. Si ottennero in tal modo una soluzione eterea che lasciò per residuo gr. 9 di timol inalterato e una soluzione acquosa alcalina, la quale per l' aggiunta di acido cloridrico fornì un precipitato bianco cristallino. Questo precipitato venne separato, lavato e disseccato tra carta.

Sul timol ricavato (gr. 9) fu ripetuta l'azione dell'ac. monocloracetico (impiegandone un eccesso-circa 7 gr.) Si osservarono i fenomeni stessi che si sono precedentemente accennati e si ottenne nuovo acido precipitato e gr. 5 di timol inattaccato. (In questa operazione fu impiegata potassa invece di soda). Sui gr. 5 di timol si tornò ad operare come prima impiegando un eccesso di ac. monocloracetico e si ottenne anco qui nuova quantità di acido e gr. 3 di timol inalterato, che non vennero più impiegati.

I prodotti acidi avuti nelle diverse operazioni fondevano tutti bene ed alla stessa temperatura, cosicchè furono mescolati per praticarne la purificazione. Da gr. 9 di timol, che in totale era stato trasformato, si ottennero circa 11 gr. di prodotto acido grezzo (1).

Il miscuglio delle diverse porzioni venne cristallizzato due volte dall' alcool acquoso e si ottenne in tal modo l' *acido timolglicolico*, perfettamente bianco, inodoro, quasi insaporo o appena dolciastro, cristallizzato in belli prismetti duri solubili molto nell'alcool e nell'etere e pochissimo solubili nell'acqua. Disseccato all'aria e poi scaldato per parecchie ore a 100° non perde di peso. Quando è stato ricristallizzato un paio di volte fonde benissimo a 147-148°. All'analisi si sono avuti i seguenti risultati:

Gr. 0,2790 di sostanza fornirono gr.0,7048 di anidride carbonica e gr. 0,196 di acqua.

Cioè in 100 parti:

Carbonio	68,89
Idrogeno	7,80

La teoria per l' acido timolglicolico $C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\OCH_2.CO_2H\end{cases}$ richiede

(1) La quantità di acido timolglicolico che teoreticamente si doveva formare da 9 gr. di timol era gr. 11,09.

in 100 parti :

Carbonio	69,23
Idrogeno	7,69 (1)

Una porzione di quest'acido venne sciolta nell'alcole e trattata a b. m. con acqua di barite fino a reazione alcalina, indi fu precipitato l'eccesso di bario a caldo con una corrente di anidride carbonica, fu filtrato, ed il liquido venne svaporato a b. m. per ottenere il sale di bario. Mano mano che succedeva la evaporazione si formava alla superficie del liquido una pellicola molto resistente e, se si lasciava raffreddare, il sale non cristallizzava. Nella pellicola anco col microscopio non si osservava alcun punto cristallino, però da essa si potevano ricavare mediante acido solforico, e solfato di bario e acido fusibile a 147-148°; essa pellicola inoltre dopo di essere stata lasciata per qualche tempo all' aria forniva all' analisi dei risultati concordanti con quelli richiesti dal timolglicolato di bario. Si riuscì ad ottenere il sale cristallizzato lasciando ad evaporazione spontanea, il liquido dal quale per evaporazione a b. m. erano state separate per due volte le pellicole sopra accennate. Dopo parecchi giorni di riposo all' aria si era formato nel seno della soluzione un deposito cristallino che si scioglieva a caldo nell'acqua, che si scioglieva anco un poco nell' alcole e che guardato al microscopio si mostrava in cristalli isolati. Tali cristalli erano delle forme di passaggio da un prisma ad un ottaedro in cui però le facce di quest'ultimo prevalevano. Il timolglicolato di bario è un sale idrato e perde la sua acqua di cristallizzazione a 120-130°. Se si riscalda oltre tale temperatura si decompone. All' analisi ha dato i seguenti risultati :

I. Gr. 0,8870 di sale (le pellicole sopracennate dopo di essere restate all'aria fino a diventare friabili), disseccati a 130°, perdettero gr. 0,0558 di acqua;

II. Gr.0,6923 di sale (deposito dell'evaporazione spontanea) perdettero, col disseccamento a 130°, gr. 0,0448 di acqua;

III. Gr. 0,3110 di sale di bario, disseccato a 130°, fornirono gr. 0,132 di solfato di bario.

(1) Dopo che avevo fatto la preparazione di quest'acido ho letto nel J. f. pr. ch, t. XXI, p. 159, che L. Saarbach studiando l'azione dell'acido monocloroacetico su diversi fenoli, preparò dal timol anco l'acido timolglicolico che egli chiama *ossitimilacetico*. Il Saarbach dice che il punto di fusione dell'acido è a 148°, ma non descrive nè sali, nè derivati di esso.

P. S.

Cioè in 100 parti:

	I	II	III
Acqua trovata	6,22	6,47	—
Solfato baritico trovato	—	—	42,44

Un sale della formola $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ba+2H_2O$, per la disidratazione perderebbe il 6,13 % di acqua e il sale disidratato poi fornirebbe il 42,28 % di solfato di bario. Cosicchè il timolglicolato di bario cristallizza con due molecole d'acqua.

Il *sale di piombo* dell'acido timolglicolico si ottiene preparando il sale ammonico corrispondente e precipitandone la soluzione con acetato neutro di piombo. È un precipitato caseoso che si agglomera e che separato dall'acqua madre, lavato e disseccato all'aria, assume l'aspetto della gomma. Scaldato leggermente si rammollisce e se si scalda sopra 100° si decompone; si scioglie appena nell'acqua calda e mediocremente nell' alcole; è anidro. All' analisi, dopo di essere stato lasciato all' aria fino al momento di divenir friabile, ha fornito i seguenti numeri:

Gr. 0,3550 di sale scomposti con acido solforico dettero gr.0,1724 di solfato di piombo.

Cioè in 100 parti.

Solfato di piombo trovato 48,56

Il sale $(C_{12}H_{15}O_3)_2Pb$ fornirebbe, secondo la teoria, il 48,79 di solfato di piombo.

Il *timolglicolato d'argento* fu ottenuto precipitando con nitrato d'argento la soluzione dell' acido in presenza di un poco d' ammoniaca, raccogliendo il precipitato sopra un filtro, lavandolo, sciogliendolo nell'acqua bollente e facendolo depositare per il raffreddamento della soluzione acquosa. Ha apparenza fioccosa ma se si osserva al microscopio si trova costituito da piccoli prismetti; si scioglie poco nell'acqua fredda e mediocremente nella bollente. Alla luce si altera poco e principalmente quando è umido. Scaldato lentamente si scompone, lascia argento metallico e dà un poco di sublimato acido che fonde a 147° (probabilmente è l'acido timolglicolico). All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1900 di sale fornirono gr.0,0650 di argento.

Cioè in 100 parti:

Argento trovato 34,21.

La teoria pel sale $C_{12}H_{15}O_3Ag$ richiede:

Argento 34,28 %

L'*etere etilico* dell'ac. timolglicolico venne preparato saturando a b. m. in un apparecchio a riflusso la soluzione alcolica dell'acido con acido cloridrico gassoso, scaldando poi per circa un'ora a b. m. e precipitando poi con acqua. Il liquido oleoso separato venne lavato più volte con acqua, disseccato e rettificato. È un liquido limpido, quasi incoloro, d'odore simile a quello dell'ossalato di etile, di sapore prima salato poi piccante e dolciastro, di un p. spec. maggiore dell'acqua e che bolle a 290° (non corr.). Si scioglie poco nell'acqua, ma molto nell'alcole e nell'etere. Raffreddato con neve non si solidifica, però se si lascia per parecchi giorni a sè stesso lascia depositare una sostanza bianca che forse è una modificazione polimerica dell'etere e che fonde attorno a 110°. All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

Gr. 0,3367 di sostanza fornirono gr. 0,8754 di anidride carbonica e gr. 0,2542 di acqua.

Cioè in 100 parti:

Carbonio 70,90
Idrogeno 8,38

La teoria pel composto $C_6H_3.C_3H_7.CH_3.OCH_2CO_2C_2H_5$ richiede in 100 parti:

Carbonio 71,18
Idrogeno 8,47 (1)

(1) Di quest'etere e dell'acido timolglicolico furono fatte tre analisi seguendo il metodo di Kopfer coll'amianto platinato descritto nel Zeits. f. anal. chem. 1878, p. 1. La 1ª determinazione non riuscì perchè io non avevo preso tutte le precauzioni che l'a. detta nella sua memoria. Nella 2ª e nella 3ª determinazione io presi tutte le cure possibili per avere buoni risultati ed ho trovato sempre che pel carbonio si ottiene dal 7 al 10 % di perdita, mentre l'idrogeno si determina con grande esattezza. Io non voglio pel momento pronunziarmi sul valore del metodo del Kopfer che sarebbe molto spedito ed elegante, ma mi riserbo a fare delle prove ulteriori onde dedurre se realmente il metodo non va o se i risultati cattivi ottenuti dipendano ancora da mia inesperienza. Mi pare però sin da ora di poter dire che trattandosi di sostanze volatili o di sostanze che si decompongono dando prodotti volatili non siano sufficienti nè le due colonne d'asbesto platinato impiegate dal Kopfer (V. Zeit. an. Ch. 1878, 19), nè le quattro lampade con cui il Kopfer riscalda la parte anteriore del tubo.

Quest'etere venne agitato con parecchi volumi di ammoniaca acquosa concentrata e dopo una notte di riposo si trovò depositata una sostanza bianca cristallizzata la quale era impregnata di un olio (etere inalterato). Fu separato il liquido acquoso ammoniacale, fu raccolto il misto sodio-oleoso sopra un filtro e fu cristallizzato dall'acqua bollente filtrando attraverso a carta bagnata d'acqua. Pel raffreddamento della soluzione acquosa filtrata si ebbe così una sostanza contenente azoto che è *l'ammide* dell'acido timolglicolico. Essa non venne analizzata perchè in quantità insufficiente. È una sostanza bianca, cristallizzata in bei prismetti leggieri, che si scioglie poco nell'acqua fredda molto nella bollente e moltissimo nell'alcole e nell'etere. Quando è pura fonde costantemente a 96-97°.

Derivati del canfotimol.

Seguendo lo stesso processo di preparazione che per l'acido timolglicolico fu preparato da 10 gr. di canfotimol (bol. 233-35°) (carvacrol) *l'acido carvacrolglicolico.* Anco qui si avverò il fenomeno di incompleta trasformazione del carvacrol in acido, sebbene si fosse operato sempre in presenza di un eccesso di acido monocloracetico, cosicchè per un paio di volte si dovette tornare a ripetere l'azione dell'acido monocloracetico sul fenol rimasto inalterato. Dopo di una serie di operazioni simili a quella seguita per l'acido timolglicolico io avevo ottenuto non un solo acido ma un miscuglio di acidi che bisognai frazionare replicate volte dall'acqua semplice od alcoolica per potere raggiungere la loro separazione. In principio credetti di potere separare quel miscuglio in tre porzioni principali, cioè in una piccolissima porzione fusibile attorno a 110°, in una seconda fusibile a 133-35° ed in una terza fusibile 149-150° oltre a porzioni intermedie che fondevano male, ma poi operando dei frazionamenti sulla porzione fusibile a 133-35° potei da essa avere un acido fusibile a 126-127° e dell'acido fusibile a 149-150°. Dirò sin da ora che quest'ultimo è *l'acido carvacrolglicolico* isomero al timolglicolico precedentemente descritto, ed è il prodotto principale della reazione, mentre gli altri due acidi si devono a impurezze del carvacrol impiegato o a reazioni secondarie. Dirò ancora che per la piccola quantità dell'acido fusibile attorno a 110° io non potei neanco saggiarne il comportamento coi reattivi e mi contento solo di averlo accennato.

Le porzioni di acido che fondevano verso 150° furono trasformate in sale di bario e dopo purificazione di questo sale mediante cristallizzazioni frazionate si ricavò da esse l'acido carvacrolglicolico puro.

Sulle porzioni fondenti a temperature intermedie tra 130 e 149° furono praticate analoghe operazioni e si ricavò nuovo acido carvacrolglicolico dalla porzione di sale di bario che era meno solubile ed un poco di acido fusibile verso 127° dal sale di bario più solubile.

L'acido *carvacrolglicolico* si presenta in aghi bianchi schiacciati, senza odore, solubili poco nell'acqua specialmente a freddo, solubili molto nell'alcole e nell'etere e fusibili a 149°. All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,2809 di sostanza fornirono gr. 0,7135 di anidride carbonica e gr. 0,1998 di acqua.

Cioè in 100 parti:

Carbonio 69,27
Idrogeno 7,90

La teoria per l'acido carvacrolglicolico richiede:

Carbonio 69,23 %
Idrogeno 7,69 "

Il *sale di bario* di quest'acido è in belli cristalli bianchi che sono per lo più dei prismi schiacciati isolati, o riuniti in masse asbestoidi. È solubile nell'acqua più a caldo che a freddo. ed un poco anco nell'alcole.

È idrato, corrisponde alla formola $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ba+4H_2O$ e perde la sua acqua per disseccamento a 150°. Infatti ecco quali sono stati i risultati avuti dall'analisi.

I. Gr. 1,0060 di sale per disseccamento completo a 150-155° perdettero gr. 0,1162 d'acqua;

II. Gr. 0,3868 di sale per disseccamento come sopra fornirono gr. 0,0450 di acqua;

III. Gr. 0,6195 di sale idrato scomposti con acido solforico per via umida fornirono gr. 0,2310 di solfato di bario;

IV. Gr. 0,8810 di sale disseccato, scomposti con acido solforico per via umida fornirono gr. 0,3723 di solfato di bario.

Cioè in 100 parti:

	I	II.	III.	IV.
Acqua trovata	11,55	11,63	—	—
Solfato baritico trovato	—	—	37,28 (nel sale idr.)	42,25 (nel sale anid.)

La teoria per la formola $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ba+4H_2O$ richiede:

Acqua 11,55
$BaSO_4$ 37,39

e pel sale anidro $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ba$ richiede che il rendimento del solfato baritico raggiunga il 42,28 %.

Il *sale di piombo* ha l'apparenza analoga alla gomma e al suo isomero il timolglicolato, è anco esso anidro e pochissimo solubile nell'acqua, si scioglie nell'alcole e dalla soluzione alcolica cristallizza in prismetti microscopici riuniti attorno ad un centro comune. All'analisi ha dato i seguenti dati:

Gr. 0,5684 di sale fornirono gr. 0,2750 di solfato piombico.

Cioè in 100 parti:

Solfato di piombo trovato 48,38.

La teoria pel sale anidro $(C_{12}H_{15}O_3)_2Pb$ richiede il 48,79 di solfato di piombo (1).

Il *sale d'argento* si ottiene come il corrispondente timolglicolato ed è in prismetti microscopici ammassati in modo che danno al sale l'apparenza fioccosa. È pochissimo solubile nell'acqua fredda e un po' più nella calda, alla luce si altera facilmente e all'analisi dà risultati che conducono alla formola $C_{12}H_{15}O_3Ag$.

L'*etere etilico* dell'acido carvacrolglicolico si ottiene come quello del timolglicolico ed è un olio pesante che bolle a 289° circa e che si solidifica per raffreddamento. Si scioglie bene nell'alcole e nell'etere, è poco solubile nell'acqua e quando è solido fonde attorno a 100°.

L'*ammide* dell'acido carvacrolglicolico preparata dall'etere per agitazione con ammoniaca acquosa concentrata, cristallizza molto bene dall'acqua calda e si presenta in aghetti bianchi schiacciati ed intrecciati tra di loro. È solubile poco nell'acqua fredda, mediocremente nella calda, molto nell'alcole e nell'etere. Il suo punto di fusione è a 67-68°. Quest'ammide siccome fu ottenuta in piccola quantità non venne analizzata.

L'acido che si forma insieme al carvacrolglicolico e che fonde

(1) La differenza di circa 0,4 di $PbSO_4$ tra i risultati dell'analisi e la quantità di $PbSO_4$ richiesta dalla teoria dipende da un poco d'umidità del sale analizzato.

a 126-127° ha apparenza granulosa, ma i suoi granuli al microscopio si trovano formati da cristalli aghiformi aggruppati. Nell' acqua è più solubile dell'acido carvacrolglicolico, si scioglie poi bene nell'alcole e nell'etere e dà all'analisi i seguenti numeri:

Gr. 0,2382 di sostanza fornirono gr. 0,5028 di anidride carbonica e gr. 0,1675 di acqua.

Cioè in 100 parti :

Carbonio	67,86
Idrogeno	7,81.

Quest'acido si distingue dal carvacrolglicolico perchè precipita in giallastro-aranciato col percloruro di ferro, mentre il carvacrolglicolico non fa che intorbidarsi, inoltre perchè dà un sale d'argento *amorfo* pochissimo solubile nell'acqua anco a caldo, poco alterabile alla luce o che ha dato all'analisi i seguenti risultati :

Gr. 0,2998 di sale fornirono gr. 0,1066 d'argento.

Cioè in 100 parti :

Argento trovato 35,55.

Questi risultati analitici corrisponderebbero ad un isomero del timolato d'argento che richiederebbe teoreticamente il 35,88 % di argento. Anco i risultati ottenuti nell'analisi dell' acido libero sono molto vicini a quelli di un isomero all'acido timotico o carvacrotinico il quale richiederebbe secondo la teoria:

Carbonio	68,04 %
Idrogeno	7,21

Ho voluto osservare un tale fatto perchè mi pare che esso stia in relazione con quell'altro osservato studiando gli acidi cumofenolglicolici. Infatti dal cumofenol liquido io ebbi allora (V. Gazz. Ch. It. t. X, fasc. V) un acido oleoso il cui sale di bario ha una composizione molto vicina a quella di un cumofenolcarbonato di bario contenente tre molecole d'acqua di cristallizzazione, il quale richiederebbe che la perdita avuta pel disseccamento sia stata del 9,83 % (fu trovato il 9,82) e che il solfato baritico fornito poi dal sale disseccato arrivi al 47,07 % (fu trovato 47,28).

Da quanto ho potuto osservare, se realmente si tratta della formazione di acidi carbossilati analoghi al timotico, cioè se l'acido monocloracetico agisce facendo introdurre il COOH invece del gruppo

CH_2COOH e direttamente sostituendo gli atomi di idrogeno del nucleo benzinico anzichè l'idrogeno dell'ossidrile fenico, bisogna dire che si tratta di reazioni secondarie che avvengono in senso più o meno marcato secondo le condizioni in cui si opera.

Ciò che è da osservare in modo speciale nei derivati da me in questa nota descritti si è, la prossimità dei punti di fusione degli acidi timolglicolico e carvacrolglicolico, non che dei punti d' ebollizione dei loro eteri, in modo analogo a ciò che avviene pei timoli e pei loro eteri, e la differenza molto marcata (circa 30°) nei punti di fusione delle ammidi dei detti acidi.

Padova, giugno 1880.

Ricerche sul Tasso Baccato;

di D. AMATO ed A. CAPPARELLI

Il Tasso baccato (taxus baccata) è una pianta che vegeta sui monti di Europa, dell'America settentrionale e dell'Asia boreale; appartiene alla famiglia delle conifere di Jussieu, a quella delle tassinee di Richard. In Italia ha preso varii nomi come tasso, nasso, albero della morte, tossico; nella vetusta sinonimia fu detto *smilace albero*, Teofrasto lo chiamò *milos* (μυλος) dal fatto che gli antichi si servivano del suo legno rosso bruno e durissimo per farne dei modelli. Ha foglie lunghe, lineari, acute, verdi oscure, di sapore amaro e di odore disaggradevole come muffa.

Sotto il punto di vista chimico è stato poco studiato. Lucas nel 1856 estrasse dalle sue foglie una sostanza resinosa che chiamò tassina. Marmè estrasse più tardi questa medesima sostanza dai fiori e dalle foglie con un metodo diverso da quello di Lucas, e dice di averla ottenuta in fiocchi bianchi e cristallini. Noi tenendo il medesimo metodo di Marmè, ne abbiamo ricavata una sostanza che non è cristallina.

Sotto il punto di vista terapeutico è stato studiato più completamente. L'infuso delle sue foglie viene usato come deprimente nelle bronchiti acute in sostituzione della digitale purpurea (una dramma in cinque oncie di acqua) ma ancora un'altra virtù importante, nota sin dai tempi antichi, possiedono le foglie di questo vegetabile : la

virtù emmenagoga. Il prof. Antonino Orsini di Giacomo, medico chirurgo di questa città, il quale si è occupato con predilezione dello studio del detto vegetabile, in una sua memoria *Sulle virtù medicamentose del tasso baccato* sostiene appunto quest'ultima opinione e l'appoggia con numerosi fatti da lui stesso esperimentati.

Siccome di certo nulla è stato fatto da coloro che ci hanno preceduto, noi abbiamo creduto opportuno nella nostra ricerca, di tenere un metodo generale rivolgendo principalmente la nostra attenzione sulle foglie.

I risultati che abbiamo ottenuto sono importanti. Insieme ad altre sostanze siamo riusciti ad isolare un vero alcaloide, dotato di reazione alcalina sulle carte di tornasole, emettente densi fumi bianchi in presenza di una bacchetta bagnata di acido cloridrico diluito, e di odore come muffa, al quale sembra doversi attribuire l' odore delle foglie. Inoltre abbiamo isolato una nuova sostanza bianca cristallina, non azotata, neutra, ed assai resistente all'azione dei reattivi, che sembra appunto essere quella per cui il tasso gode le proprietà emmenagoghe, delle quali si occuperà il prelodato prof. Orsini. Noi la studieremo dal lato chimico.

Questa pianta vegeta rigogliosamente anche presso di noi sulle montagne dell'Alcara, vicino Bronte, provincia di Catania, ed è da questa località che abbiamo fatto venire il materiale occorrente alle nostre ricerche.

Ci siamo serviti di foglie raccolte nel giugno e poi disseccate, non che di foglie raccolte nel dicembre e fresche. Il metodo che abbiamo tenuto è il seguente.

Le foglie fresche e peste furono trattate con etere in un apparecchio a ricadere, in un pallone della capacità di tredici litri che n'era quasi pieno; si ripete questo trattamento per sei o sette volte e l'estratto etereo, ch'era piuttosto abbondante, venne trattato con acqua acida di acido solforico ad $^1/_{20}$ di volume e così distillato in una corrente di vapore d'acqua.

L'acqua passata per distillazione trasportò una materia oleosa galleggiante, che fu estratta con etere. Questa materia era colorata in giallo scuro ed avea l'odore e gli altri caratteri dell' essenza di finocchio selvatico, ma impuro; trattata con potassa ed estratta con etere ne uscì incolora e del medesimo odore, ma più grato e più puro; però, lasciata a sè stessa, dopo pochi giorni cominciò ad ispessirsi e dopo un mese acquistò l' odore ed il colore di prima. Ci occuperemo di quest'olio essenziale studiando la nuova sostanza colla quale pare ch'esso abbia una stretta relazione. Quest'ultima di-

fatti dà come prodotto di sua trasformazione il medesimo olio essenziale delle foglie.

Il residuo, rimasto nel pallone dopo la distillazione nella corrente del vapore acqueo, venne per decantazione separato dall'acqua acida. Questa lasciata a se stessa, abbandonava spontaneamente e lentamente una polvere sottile che, decolorata con carbone animale e depurata per precipitazioni con acqua dalla sua soluzione alcoolica, si presentava amorfa anche guardata al microscopio, e bruciava senza lasciare residuo. L'acqua acida, privata di quest' ultima sostanza, fu trattata con leggiero eccesso d' idrato baritico ed agitata con etere. Per lo svaporamento dell' etere si ricavò una sostanza che, depurata per cristallizzazioni nell'acqua, offre tutti i caratteri dell'alcaloide sopraccennato, cioè: ha reazione alcalina sulla carta di tornasole, spande fumi bianchi in presenza dell'acido cloridrico, ha odore di muffa che perde quando viene neutralizzata con un acido, precipita in giallo canarino coll' acido fosfo-molibdico, e contiene dell'azoto. Si sono preferite le cristallizzazioni nell'acqua a quelle nell'alcool o nell'etere, perchè in questi due solventi è troppo solubile. Parleremo delle sue proprietà alla fine della presente memoria.

Il residuo, rimasto sul fondo del pallone e separato dall' acqua acidà, fu sciolto nell' alcool e filtrato. Distillata la maggior parte di questo solvente e lasciato il residuo a sè stesso, si depositò una massa abbondante, nera e molto dura; questa massa venne decolorata col carbone animale e depurata per ripetute cristallizzazioni nell'alcool.

Siccome questo metodo di depurazione sembra in sulle prime non confacente, noi crediamo opportuno darne qui i ragguagli.

Si scioglie la massa nera nell'alcool concentrato e si tratta con una piccola quantità di carbone animale, si scalda a bagno maria in apparecchio a ricadere per venti minuti di seguito, e si filtra caldo procurando di lasciare nel pallone il residuo carbonoso; a questo residuo si aggiunge nuovo alcool e si torna a scaldare a ricadere per altri venti minuti, indi si filtra come sopra, si ripete il trattamento con alcool del residuo carbonoso finchè l'alcool, passato per filtrazione dopo raffreddamento, lascia depositare sostanza; il che avviene dopo venti o più trattamenti di seguito. Se la massa venisse trattata con maggiore proporzione di carbone animale, non si riescirebbe a nulla, perchè sembra che quest' ultimo corpo abbia una certa affinità con esso e che lo ceda difficilmente all'alcool.

Si riuniscono tutte le porzioni di materia depositata in seno all'alcool, sopra un filtro aspiratore, e quando tutto l'alcool è sgoc-

ciolato, si scioglie in un altra porzione dello stesso solvente, appena necessaria a tenerla in soluzione, e si torna a trattare con carbone animale e ad estrarla con alcool, tenendo i medesimi procedimenti che furono detti sopra. Il trattamento col carbone animale si ripete sulla sostanza due o tre volte, quattro o cinque volte in tutto, ed allora si ha perfettamente bianca, ma essa non ha ancora raggiunto il suo massimo di purezza.

Per depurarla completamente si scioglie nell'alcool puro e si scalda a ricadere col bagno maria. Il liquido in sulle prime si colora e lascia separare una materia fusa che va al fondo; si tiene a ricadere per due o tre giorni, ed allora si vede che la parte fusa diminuisce sensibilmente di volume e finisce collo sparire quasi completamente, lasciando dietro di se un incrostamento nel fondo del vaso di nessuna importanza, mentre che l'alcool s'intorbida come se si andasse soprassaturando di nuova sostanza, ed è veramente così.

In questo caso bisogna aggiungere altre proporzioni di alcool, tanto per mantenere la soluzione trasparente, ma senza eccedere. Finita questa operazione si decanta e si lascia cristallizzare per raffreddamento; si raccoglie sopra un filtro aspiratore ed in seguito si depura per cristallizzazioni nell' alcool puro. Dopo cinque o sei di queste cristallizzazioni la sostanza si avrà a punto di fusione costante e perfettamente pura. Essa è la nuova sostanza di cui abbiamo tenuto parola sopra. Delle sue principali proprietà parleremo alla fine della presente memoria.

Le foglie che furono spossate con etere vennero poi spossate con alcool. L'estratto alcoolico, trattato nel modo che abbiamo detto per l'estratto etereo, non diede olio essenziale, ma diede dell' altra sostanza precipitabile spontaneamente, dell' altro alcaloide ed una nuova porzione di sostanza bianca.

Le foglie spossate con alcool, si spossarono con acqua distillata, e l'estratto acquoso fu diviso in due parti. Una parte fu trattata con soda caustica ed estratta con etere, il quale portò via una discreta quantità di alcaloide, che fu riconosciuta all'odore ed ai densi fumi che dava in presenza dell'acido cloridrico. L'altra parte fu trattata con acido solforico allungato ed agitata con etere; l'etere diede un residuo acido, che doveva essere certamente l'acido con cui era combinato l'alcaloide. Si depurò quest'acido, preparandone prima il sale di piombo e scomponendo questo sale mercè una corrente d'idrogeno solforato. Svaporata l'acqua in seno a cui si fece questo trattamento, l'acido cristallizzò.

Le foglie già spossate con acqua, vennero spossate con acido

solforico allungato di venti volte il suo volume di acqua. Ne risultò una soluzione colorata in rosso. Da questa soluzione l' etere non estrasse nulla nè prima, nè dopo avervi aggiunto dell' ammoniaca. L'ammoniaca neutralizzando l'acido, riduceva all'azzuro il coloramento rosso, ma un eccesso di quest' alcali decolorava ogni cosa. Questa sostanza colorante non sembrò tale da meritare la nostra attenzione.

Le diverse acque acide concentrate a bagno maria lasciarono depositare una grande massa di cristalli bianchi e finissimi, che analizzati si trovarono costituiti di solfato di calce. Si filtrò, ed il liquido filtrato, concentrato ed estratto con etere, diede una materia cristallina molto nera. Questa, depurata per espressioni fra carta sugante e per cristallizzazioni nell'acqua, si trovò formata di acido ossalico.

Estratto con etere, questo liquido fu saturato presso a neutralizzazione con poltiglia di calce ed infine con leggiero eccesso di soda, nel quale caso si avvertì l'odore caratteristico dell'alcaloide; questo alcaloide fu ricavato mercè l'etere depurato come sopra.

Proprietà e reazioni dell'alcaloide.

Sostanza azotata, bianca cristallina, di odore di muffa, solubile nell'alcool e nell'etere, poco solubile nell'acqua, di reazione alcalina sulle carte di tornasole, ed emettente densi fumi bianchi in presenza di una bacchetta bagnata di acido cloridrico diluito.

Le sue reazioni in soluzione acquosa sono le seguenti:

Coll'acido fosfo-molibdico precipita in giallo canarino.

Coll'acido tannico precipita in bianco ed il precipitato dopo ventiquattro ore diviene cristallino.

Coll'acido picrico precipita in giallo.

Coll'acido iodidrico jodurato e col joduro potassico iodurato precipita in rosso bruno, ed i precipitati dopo ventiquattro ore divengono cristallini.

Col bicloruro di mercurio precipita in bianco.

Col bicloruro di platino precipita in giallo poco abbondante.

Col cloruro d'oro precipita in bianco, ed il precipitato dopo ventiquattro ore diviene amatista.

Col joduro mercurico potassico precipita in bianco.

Col bicromato di potassa, non dà nulla, ma aggiuntovi dell' acido solforico, dà un coloramento verde.

Coll'acido jodico precipita in bianco, ed il precipitato non si

colora nè per aggiunzione di acido solforico, nè per lo scaldamento.

Le sue reazioni a secco sono le seguenti:

Coll'acido solforico concentrato, a freddo dà un coloramento giallo, il quale imbrunisce a caldo volgendo al rosso violaceo; lasciato a se stesso diviene rosso ciliegia e dopo due ore si scolora.

Col reattivo di Fröhde dà un coloramento giallo pallido, tendente al verdognolo, il quale a caldo imbrunisce.

Col reattivo di Erdmann dà un coloramento giallo paglia istantaneo.

Con acido solforico concentrato ed acido jodico un coloramento pure paglia.

Con acido solforico concentrato e pezzetti di bicromato potassico dà un coloramento verde, che a caldo diviene violaceo.

Col cloruro d'oro dà un coloramento azzurro violaceo dopo pochi minuti.

Con acido nitrico di densità 1,40 si scioglie senza colorarsi, e la sostanza conserva tutte le proprietà dell'alcaloide inalterato.

Ora osservando che quest'alcaloide coll'acido fosfo-molibdico, col cloruro d'oro, coll'acido iodico e col bicromato potassico non dà riduzione specialmente a freddo e che coll'acido nitrico di densità 1,40 rimane inalterato, bisogna conchiuderne ch'esso è un prodotto abbastanza resistente e che quindi sarà agevole studiarne i suoi derivati.

Quest'alcaloide è lo stesso della tassina di Lucas e Marmè? È una questione che risolveremo in seguito, quando cioè lo avremo meglio studiato, ed è per questo che per ora ci asteniamo dal dargli un nome.

Faremo l'analisi elementare, determineremo il peso molecolare e la basicità di questo alcaloide, e vi faremo agire sopra gli occorrenti jeduri di radicali alcoolici in ulteriori studii.

Proprietà della nuova sostanza.

Materia non azotata, bianca cristallina, i cui cristalli sono microscopici[1], ma se si fanno depositare con cura possono ottenersi grossi così da essere visibili ad occhio nudo; i cristalli sono degli aghi aggregati in forma stellata. È poco solubile nell'alcool freddo, molto solubile nell'alcool caldo; si fonde alla temperatura di 86-87°. Se viene scaldata sopra una lamina di platino in sulle prime si fonde senza colorarsi e poi brucia con fiamma senza lasciare residuo. Sospesa nell'acqua e fatta bollire a lungo con alcune gocce di acido solforico non riduce il liquore di Fehling. Distillata a secco, o in

presenza del sodio metallico, ovvero scaldata con acido jodidrico dà come prodotto di decomposizione l'olio essenziale delle foglie.

Questa sostanza sarà studiata per conoscerne la sua composizione elementare e la natura chimica. Intanto volendo darle sin d'ora un nome, noi proponiamo quello di *Milossina*, da *Milos*, nome del tasso secondo Teofrasto.

Chiudiamo la presente notizia coll'annunziare ancora che le foglie disseccate, trattate coi medesimi processi con cui furono trattate le foglie verdi, diedero i medesimi prodotti, colla sola differenza che queste ultime, cioè le foglie secche, nel trattamento con etere lasciarono separare un abbondante strato denso sciropposo e dolciastro, il quale, decolorato col carbone animale e svaporato nel vuoto della macchina pneumatica, diede una massa ch'era in parte solubile nell'alcool assoluto. La parte solubile godeva tutte le proprietà e le reazioni del glucosio, la parte insolubile aveva quelle della gomma arabica.

Regia Università di Catania 20 Giugno 1880.

Della sacculmina;

di FAUSTO SESTINI.

Il sacculmo trattato che sia più volte di seguito con soluzione fredda di idrato potassico o sodico al 5 % cede a queste soluzioni alcaline riscaldate con bagno maria una discreta quantità di materia intensamente bruna solubile, che dapprincipio chiamavo *acido sacculmico solubile a caldo* per distinguerlo dall'acido sacculmico prima descritto (1), il quale sciogliesi bene nelle soluzioni alcaline fredde, e poi credei meglio, ma sempre in modo provvisorio, di designarlo come *acido sacculmoso*, poichè non posso assicurare che trattasi veramente di una specie distinta.

Eseguendo il trattamento con la soluzione di idrato sodico in vaso chiuso scaldato verso i 100° C, la prima e la seconda volta si scioglie molta materia bruna, che si separa filtrando il liquido freddato, spremendo il sacculmo rigonfiato tra fitta rete metallica, e sa-

(1) Gazzetta Chimica Italiana. Anno X (1880)

turando il liquido filtrato con acido cloridrico. Ripetendo una terza ed una quarta volta il trattamento si ottiene sempre liquido molto colorito di bruno; ma in ultimo la sostanza che si precipita saturando l'alcali è poca. Raccolta a parte il precipitato dei diversi trattamenti (acido sacculmoso), si è lavato accuratamente con la maggiore sollecitudine, e seccato prima presso l'acido solforico, poi a 100° C, ne è stata fatta la combustione col metodo di Piria.

Il prodotto del primo trattamento si lasciò in disparte potendo contenere qualche poco di acido sacculmico: quello del secondo trattamento fu perduto per un accidente: sicchè furono sottoposti all'analisi solamente quelli del terzo e del quarto. Si raccolse *acido sacculmoso* in altra operazione eseguita con idrato potassico, ed anche di questo si fecero due combustioni.

	ACIDO SACCULMOSO			
	ottenuto con NaHO 5 %		ottenuto con KHO 5 %	
	3° tratt.	4° tratt.	2° tratt.	3° tratt.
	I	II	III	IV
Materia bruciata (toltane la cenere) .	gr. 0,2096	gr. 0,2808	gr. 0,2921	gr. 0,3700
CO_2 ottenuta . . .	» 0,4961	» 0,6671	» 0,6938	» 0,8756
H_2O » . . .	» 0,0873	» 0,1190	» 0,1054	» 0,1463
Carbonio % . . .	» 64,55	» 64,79	» 64,78	» 64,54
Idrogeno » . . .	» 4,62	» 4,71	» 4,01	» 4,39

La materia, provvisoriamente distinta col nome di acido sacculmoso, somiglia molto nelle sue proprietà all'acido sacculmico; ma dall'analisi elementare è resultato che contiene più carbonio ed un poco meno idrogeno, e per quanto dalle cifre ottenute se ne potesse derivare una formola soddisfacente, fino a dati più sicuri terrò come egualmente probabile che sia un prodotto intermedio tra l'acido sacculmico e la sacculmina, o che sia una mescolanza di quelle due differenti materie ulmiche: della prima delle quali ho già determinato la composizione, e dell'altra (sacculmina) mi accingo a farlo ora nel miglior modo possibile.

La sacculmina per l'analisi elementare fu preparata col residuo dei quattro trattamenti eseguiti a caldo sul sacculmo con soluzione di idrato alcalino: questo residuo venne privato dell'alcali, che aveva assorbito in grande quantità, per mezzo dell'acido cloridrico un poco allungato. La materia quasi nera venne lavata fino a che l'acqua

di lavatura intorbidò col nitrato di argento: si asciugò, al solito, prima in un disseccatore con acido solforico e si completò la disseccazione in una stufa scaldata a 105° C circa.

	I	II	III	IV	V
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Sacculmina bruciata	0,1908	0,1689	0,1655	0,2426	0,2303
CO_2 ottenuta	0,4567	0,4055	0,3946	0,5533	0,5479
H_2O	0,0837	0,0811	0,0699	(1)	0,0947
Carbonio %	65,32	65,48	65,03	65,57	65,81
Idrogeno »	4,82	5,33	4,65	—	4,63

La sacculmina sottoposta alla combustione proveniva da tre diverse operazioni; essa nella corrente di ossigeno bruciò più lentamente dell'acido sacculmico: dalla materia bruciata fu dedotta la cenere che ascese in media a gr. 0,75 %.

I risultamenti della combustione dimostrano che la sacculmina contiene più carbonio dell'acido sacculmico, ma lasciano un pò in dubbio se la quota centesimale sia più vicina a 65,5, o piuttosto a 66 %. Veramente la media delle quattro prime analisi è molto prossima a 65,5 %; ma c'è una buona ragione per ritenere che debba essere un pocolino più elevata. Entro la navicella di platino, nella quale era stata bruciata la sacculmina, per mezzo dell'ossigeno libero rimase sempre una piccola quantità di cenere contenente più carbonato alcalino di quella che aveva lasciato l'acido sacculmico: di maniera che nella cenere andava perduta una piccolissima frazione del carbonio della sacculmina, non potendosi determinare l'anidride carbonica attesa l'esigua quantità della cenere.

Volendo stare ai risultati sperimentali bisogna riconoscere che le analisi elementari della sacculmina combinano abbastanza bene con la formola $C_{44}H_{38}O_{15}$; la quale richederebbe.

65,5 C
4,7 H
29,8 O
———
100,0

Se la sacculmina fosse, come pensano la più parte dei trattatisti,

(1) La pesata dell'acqua andò accidentalmente perduta.

un *anidride del saccarosio*, o per meglio dire, se derivasse dallo zucchero di canna per la eliminazione degli elementi di un determinato numero di molecole di acqua, contenendo essa 65,5 % di carbonio, dovrebbe avere la seguente composizione:

65,5 C
3,8 H
30,7 O
———
100,0

La quale corrisponderebbe alla formola approssimata $C_{54,6}H_{38}O_{19}$, con numero di atomi di carbonio frazionario; e perciò non ammissibile. Se per lo contrario, la quota centesimale del carbonio fosse 66 %, allora la composizione teorica dovrebbe essere:

66,0 C
3,8 H } corrispondente a $C_{55}H_{38}O_{19}$.
30,2 O
———
100,0

Ora quest'ultima formola non contenendo un numero di atomi di carbonio multiplo di C_{12} non si presta ad alcuna equazione chimica con la quale possa spiegarsi la formazione di un *anidride* per eliminazione di H_2O dal saccarosio.

Dal saccarosio potrebbe invece derivarsi un anidride contenente 65,3 di carbonio ma la sua composizione dovrebbe essere:

65,3 C
3,9 H
30,7 O;

e per conseguenza risponderebbe alla formola $C_{48}H_{34}O_{17}$. Cosiffatta sostanza idrocarbonata dovrebbe derivare da 4 molecole di saccarosio per la eliminazione degli elementi di 27 molecole di acqua:

$$4(C_{12}H_{22}O_{11})-27(H_2O)=C_{48}H_{34}O_{17};$$

ed in tal caso la sacculmina non potrebbe contere più di 65,3 % di carbonio.

La sacculmina, che certamente deriva dal saccarosio, se si producesse soltanto per la eliminazione degli elementi dell'acqua, bisognerebbe come ben è indicato dalle formole ora citate, che contenesse meno, di 4 % d'idrogeno e ciò non resulta dalle analisi elementari.

Da tutte queste considerazioni, come dalle esperienze altra volta da me pubblicate, consegue che la sacculmina non si produce per semplice disidratazione del saccarosio. Questo concetto non fu chiaramente espresso, ma venne in qualche modo adombrato da Mulder quando (1840) attribuì all'ulmina la formola $C_{20}H_{16}O_7$ e la composizione teorica:

65,2	C
4,4	H
30,4	O
100,0	

Secondo questa formola il carbonio e l'idrogeno sarebbero contenuti in quantità minori di quelle trovate. Fino a prova contraria ho ragione di ritenere che le mie determinazioni abbiano raggiunto maggiore approssimazione al vero di tutte quelle avanti eseguite: non pertanto, se le credo molto vicine alla verità, non posso escludere che occorrono ancora altri studii per definire stabilmente la composizione di una materia quale è la sacculmina, che non si scioglie in alcun solvente neutro, e che soltanto con gli alcali caustici dà origine a composti per ora non abbastanza studiati.

Un composto rappresentato dalla formola che io credo più probabile di tutte quelle proposte potrebbe derivare dal saccarosio per la eliminazione, di acqua e di acido formico, conforme l'equazione seguente:

$$\underset{\text{Saccarosio}}{4(C_{12}H_{22}O_{11})} = 4(CH_2O_2) + 21H_2O + \underset{\text{Sacculmina}}{C_{44}H_{28}O_{15}}$$

La formola $C_{20}H_{16}O_7$ attribuita alla sacculmina da Mulder implicherebbe la formazione di una quantità uguale di acido formico; ma oltre l'eliminazione di un dato numero di molecole di acqua porterebbe ad ammettere che uscisse dal saccarosio anche una piccola quantità di idrogeno, o di un composto più idrogenato; ciò

che ancora non si è verificato. In vero si dovrebbe avere la seguente equazione:

$$C_{20}H_{16}O_7 + 4(CH_2O_2) + 7H_2O + 3H_2 = \underset{\text{Saccarosio}}{2(C_{12}H_{22}O_{11})}$$

Come l'acido sacculmico sembra certo che anche la sacculmina e forse altre materie ulmiche derivino dalle sostanze idrocarbonate non per la sola eliminazione di idrogeno ed ossigeno nella proporzione H_2,O; nell' atto della loro formazione prendono al certo origine sostanze contenenti uno o pochi atomi di carbonio. Quindi la sacculmina non può contenere un numero di atomi di carbonio eguale a quello della materia da cui deriva, cioè multiplo di C_6: essa deve contenere un multiplo di $x(C_{6-m})$; e secondo la formola che mi sembra più probabile sarebbe $x = 8$ ed $m = 1/2$ e perciò conterrebbe C_{44}. In quella vece, secondo la formola di Mulder si avrebbe $x = 4$ ed $m = 1$, e quindi conterrebbe C_{20}.

In conclusione, dalle ricerche delle quali ho dato conto in questa memoria resulta che mentre l'acido sacculmico seccato a 100° C. è rappresentato dalla formola $C_{11}H_{10}O_5$, la sacculmina molto verosimilmente potrebbe essere rappresentata da $C_{44}H_{38}O_{15}$. Ovverosia la sacculmina sarebbe un anidride dell'acido sacculmico, come il saccarosio è un anidride dal glucosio; e per tal modo resterebbe spiegato il fatto da me più avanti avvertito, che la sacculmina proviene dal saccarosio, mentre l'acido sacculmico deriva dal glucosio:

$2\ (C_6H_{12}O_6)$ glucosio	$4\ (C_{11}H_{10}O_5)$ acido sacculmico
$-H_2O$	$-H_2O$
$C_{12}H_{22}O_{11}$ saccarosio	$C_{44}H_{38}O_{15}$ sacculmina

Approfondando lo studio dell'acido sacculmico e della sacculmina si devono prima o poi, sciogliere interamente i quesiti che ancora rimangono insoluti sulla reciproca relazione delle diverse materie ulmiche tra loro. Da qualche tempo io mi adopero per ottenere da tali sostanze derivati meglio definiti di quelli fin ad ora ottenuti; ma ancora non ho raccolto fatti che meritino di essere pubblicati. Non mi dò ancora per vinto; anzi il multiplo di C_{11} che vedo comparire nelle formole dei composti ulmici e sù quelle delle combinazioni grafitiche cristallizzabili di Brodie e di Berthelot mi sprona a proseguire nella non facile via intrapresa, e mi lusinga di potere raccogliere in progresso di tempo qualche altro frutto.

È noto che alle materie ulmiche si attribuisce da molti chimici la proprietà di assorbire l'azoto dall'atmosfera, e se può aversi ancora qualche dubbio per l'assorbimento dell'azoto libero, il fatto è ben provato per i composti azotati dell'aria. Ora potevasi dubitare che la sacculmina da me analizzata, sebbene preparata con saccarosio puro, avesse in sè azoto assorbito nelle lunghe manipolazioni della sua preparazione. Io doveva ciò verificare, e lo feci eseguendo una determinazione di azoto con la calce sodata sopra un grammo di sacculmina, ma non ottenni che gr. 0,04 % di azoto quindi non mi sembrò che tale quantità potesse essere riguardata che come indizio di minime quantità di materia azotata.

Debbo, per altro, registrare una osservazione che più volte mi è accaduto di fare; ed è che saturando con acido cloridrico allungato le soluzioni ottenute trattando il sacculmo con un idrato alcalino, nel recipiente in cui la soluzione dell'ulmato alcalino aveva soggiornato molte ore l'acido cloridrico produceva i fumi bianchi, che accerterebbero la presenza di non piccole quantità di ammoniaca.

Aggiungerò, infine, che la sacculmina che si ritiene come una sostanza neutra, assorbe dalle soluzioni gli ossidi metallici e li ritiene assai tenacemente. Un campione di sacculmina lavata sopra un filtro per 25 giorni di seguito soltanto con acqua stillata, fino a che l'acqua sciolse traccia di alcali, dopo la combustione lasciò 3,4 % di cenere costituita quasi unicamente di carbonato alcalino: ed un altro campione di sacculmina che aveva per 24 ore soggiornato in una soluzione bollente di idrato baritico, ed era stato poi lavato con acido acetico molto allungato (1 %), riteneva 29,55 di ossido di bario, la sacculmina assorbe anche molti sali, e ad essa probabilmente si deve attribuire il potere assorbente della torba.

Laboratorio di Chimica Agraria della R. Università di Pisa, 30 giugno 1880.

Sulla costituzione del gruppo della canfora

di ROBERTO SCHIFF

(seconda memoria)

Sull' amidocanfora ed alcuni suoi derivati,

di R. SCHIFF e P. MAISSEN.

Nella prima memoria sul gruppo della canfora non si era giunto a stabilire con certezza quali siano i prodotti di riduzione che si possono ottenere dalla nitrocanfora e si disse di volere ritornare in estesamente su questo argomento.

Si è detto che l' azione dello zinco sopra una soluzione acida alcoolica della bromonitrocanfora, oltre ad una certa quantità di canfora rigenerata, fornisce una soluzione contenente una base che possiede tutte quante le reazioni dell'idrossilamina.

Come già allora si fece rilevare, questa reazione dà origine ad un numero troppo grande di prodotti secondari, perchè possa riescire di isolare la base formata e si cercò quindi di riuscire a questo scopo, variando i metodi e le condizioni della riduzione.

È ben naturale che la preparazione di una amidocanfora doveva presentare un singolare interesse, giacchè poche sono fino ad oggi le basi ossigenate artificiali e nel nostro caso ne avremmo una derivante da un gruppo carbonidico che si trova formato in gran numero di piante e che poteva benissimo avere una qualche relazione con una delle basi vegetali, chiamate alcaloidi naturali, lo studio delle quali presenta ancora ai Chimici tante e così serie difficoltà.

Riduzione della nitrocanfora.

Si scioglie la nitrocanfora in un eccesso di potassa di media concentrazione e vi si introducono, di tanto in tanto, dei pezzi di amalgama di sodio al 5 % tenendo il vaso immerso nell'acqua fresca. Dopo qualche tempo si separa alla superficie del liquido un olio scuro di odore basico, pochissimo solubile nella soluzione potassica. Finita la reazione, mediante un imbuto a chiavetta, si isola lo strato superiore basico lo si scioglie nell' etere nel quale è solo mediocre-

mente solubile, si dissecca la soluzione eterea con pezzetti di potassa fusa e si scaccia l'etere per distillazione.

Quando al calore del bagno maria non passa più niente si distilla a fuoco diretto. Alla temperatura di 240-243° si volatilizza un liquido denso giallognolo che istantaneamente si solidifica nel collo della storta. Ridistillato bolle alla temperatura corretta di 246,4-247,4° C.

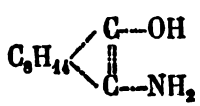
t. osservata 241-242°C. t. dell'ambiente 24°C.

lunghezza del filo sporgente 162 mm.

BaO = 755,2 mm.

Questa sostanza ha un fortissimo odore di base, ha un aspetto simile all'ambra molto chiara, è mediocremente solubile nell'acqua, si scioglie facilmente negli acidi, la sua soluzione acquosa è molto alcalina, riduce fortemente a caldo la soluzione di Fehling, i sali di argento ed i sali mercurici ne vengono ridotti, precipita i sali di rame, colla potassa alcoolica ed il cloroformio dà l'odore di carbilammine, è un poco volatile coi vapori d'acqua e fornisce contemporaneamente ammoniaca libera. Leggendo la descrizione delle proprietà di questa base pare di leggere una minuta ed esatta descrizione delle proprietà della idrossilamina, e fu questa coincidenza che nell'ultima memoria ne fece supporre la formazione, la quale se anche oggi non vorremmo negare decisamente, pure ci appare assai dubbia.

Dall'analisi della nuova base risulta che essa corrisponde alla formola $C_{10}H_{17}NO$ che è quella dell'amidocanfora e che, riferendoci a quello che si è esposto nella prima memoria, rappresenteremo mediante il simbolo.



1) Gr. 0,3812 di sostanza fornirono: gr. 1,0041 di CO_2 e gr. 0,3465 di H_2O.

2) Gr. 0,1658 di sostanza fornirono:

11,8 cmc. di Azoto t = 18°. B = 765 mm.

trovato	calcolato per $C_{10}H_{17}NO$
C % 71,83	C % 71,85
H » 10,09	H » 10,17
N » 8,29	N » 8,38

Per maggiore sicurezza ne preparammo il cloridrato sciogliendo nell'etere la base libera e facendovi passare una corrente di acido cloridrico gassoso secco. Si precipitano così degli aghetti bianchi solubilissimi nell'acqua e assai solubili nell'alcool che lavati all'etere, forniron all'analisi i risultati richiesti dalla formola:

$$C_{10}H_{14}\overset{OH}{\underset{NH_2}{}}HCl$$

1) Gr. 0,2406 di sostanza dettero: gr. 0,5180 di CO_2 e gr. 0,1964 di H_2O.

2) Gr. 0,2972 di sostanza dettero:

18,5 cmc. di azoto. t. = 17. B = 758 mm.

3) Gr 0,3811 di sostanza dettero gr. 0,2690 di AgCl.

trovato	calcolato per $C_{10}H_{17}NO.HCl$
C % 58,72	C % 58,96
H » 9,07	H » 8,84
N » 7,20	N » 6,88
Cl » 17,46	Cl » 17,44

Sciogliendo nell'alcool il cloridrato ed aggiungendovi del cloruro di platino, si precipita un cloroplatinato che ricristallizzato dall'alcool bollente si deposita in lamine aranciate riunite in stelle. Fornì i seguenti risultati:

1) Gr. 0,1887 di sostanza dettero: gr. 0,0497 di Pt.
2) Gr. 0,1046 di sostanza dettero: gr. 0,0276 di Pt.
3) Gr. 0,3544 di sostanza dettero: gr. 0,0928 di Pt.

	trovato I.	II.	III.	calcolato per $(C_{10}H_{17}NO.HCl)_2PtCl_4$
%	26,33	26,38	26,19	Pt % 26,40.

Abbiamo dunque ottenuto una base della formola $C_{10}H_{17}NO$ che, secondo le sue proprietà ancora da descriversi, deve essere una base primaria come ciò è espresso dalla formola $C_8H_{11}\left\langle\begin{matrix}C\text{---}OH\\ \|\\ C\text{---}NH_2\end{matrix}\right.$.

Essa possiede una azione fisiologica assai potente ma fugace, rallentando i movimenti cardiaci.

Per l'applicazione di pochi milligrammi di cloridrato di amidocanfora sul cuore delle rane, si è potuto, in pochi istanti, abbassare il numero delle pulsazioni da 72 a sole 28 ma gradatamente sparisce l'azione della base e si ristabilisce la frequenza primitiva delle pulsazioni.

Fino ad oggi non esiste che un solo composto di proprietà basiche, derivante dal gruppo della canfora. È questa la sostanza della formola probabile $C_{11}H_{22}N_2O$, ottenuta poche settimane fà da O. Wallach e I. Kamencki (1), per l'azione del percloruro di fosforo sopra il canforato di etilamina.

L'amidocanfora gode di una proprietà assai singolare. Essa perde spontaneamente ammoniaca ed acqua dando così origine a nuovi composti che piu sotto descriveremo. Prima però ci preme di esporre i cambiamenti che subisce per l'azione dell'acido nitroso, tanto in soluzione acquosa come in quella alcoolica.

Azione dell'acido nitroso in soluzione acquosa.

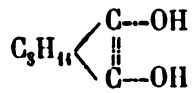
Se la nostra base contiene realmente il gruppo — NH_2 era da presumersi che per l'azione dell'acido nitroso, essa avrebbe scambiato questo gruppo con un ossidrile, come ciò avviene per tutte le amine primarie. Questa previsione si è pienamente confermata.

Mescolando delle soluzioni di cloridrato di amidocanfora e di nitrito potassico, il liquido si riscalda sensibilmente prendendo una tinta giallo rossastra. Temendo che per un'azione ossidante secondaria dell'acido nitroso, si sia potuto formare qualche prodotto di ossidazione dell'amido o dell'ossicanfora, non si volle estrarre direttamente con etere e si preferì invece di distillare prima la soluzione acida in una corrente di vapor d'acqua, nella supposizione che un'ossicanfora dovesse essere volatile in queste condizioni.

(1) Berichte di Berlino XIII pag. 520.

Difatti subito, colle prime acque, passò un prodotto bianco, cristallizzato, solubile negli alcali che purificato fonde a 154-155° e che presenta la composizione di una ossicanfora.

Corrisponde alla formola:



1) Gr. 0,1557 di sostanza fornirono: gr. 0,4075 di CO_2 e gr. 0,1357 di H_2O.

2) Gr. 0,1884 di sostanza fornirono: gr. (1) di CO_2 e gr. 0,1618 di H_2O.

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{10}H_{16}O_2$
C %	71,32	(1)	C % 71,42
H »	9,68	9,54	H » 9,52

Si trovano nella letteratura chimica indicati altri tre composti che pare che corrispondano alla formola $C_{10}H_{16}O_2$.

1) L'ossicanfora di Weehler fondente a 137 gradi, ottenuta dalla clorocanfora.

2) Un prodotto $C_{10}H_{16}O_2$ di proprietà feniche fondente a 59-61°C ottenuto da Kacheler e Spitzer (Annalen di Liebig 200 pag. 358) per ossidazione del canfene.

3) Il canfol di Schmiedeberg e Meyer (Zeitschrift f. physiol. Chemie 1880), trovato nelle urine di animali nutriti con canfora. Non conosco le proprietà di questo canfol non trovandosi a mia disposizione il detto periodico.

Come si è detto la nostra ossicanfora si era volatilizzata coi vapori acquei passanti per il liquido nel quale si era compita la reazione dell'acido nitroso sull'amidocanfora.

Questo liquido estratto con etere, fornì una sostanza fusibile a 175-176° che è acido canforico, prodotto per l'azione ossidante dell'acido nitroso.

L'analisi dette i seguenti risultati:

Gr. 0,4630 di sostanza fornirono: gr. 1,0190 di CO_2 e gr. 0,3336 di H_2O.

(1) Per un accidente si perdette la determinazione dell'acido carbonico e non eravi più abbastanza materia per ripetere la combustione.

trovato	calcolato per $C_{10}H_{16}O_4$
C % 60,02	C % 60,00
H » 8,00	H » 8,00

Azione dell'acido nitroso sull'amidocanfora in soluzione alcoolica.

Una soluzione alcoolica di amidocanfora libera venne saturata con acido nitroso e riscaldata sul bagno maria. Si sviluppò gran copia di gas, e probabilmente un miscuglio di nitrito di etile, di aldeide e di azoto.

Finita la reazione si distillò a bagno maria tutto l'alcool sostituendolo con acqua, per poi far passare attraverso il liquido una forte corrente di vapor d'acqua.

Passò così coi vapori d'acqua una considerevole quantità di olio giallo-verdastro di un penetrantissimo odore di canfora, la quale ultima probabilmente trovavasi disciolta in quest'olio. Si fecero molti tentativi per isolare la canfora ma la volatilità dell'olio, circa uguale a quella della canfora, rese infruttuosi tutti i nostri sforzi. Nella distillazione a fuoco nudo, fino sopra a 200° gradi passava olio del quale le ultime porzioni lasciavano depositare piccole tracce di un prodotto solido biancastro di forte odore di canfora. Dai 210° circa il termometro si alzò rapidamente fino a 260° e a questa temperatura passò minima quantità di un prodotto secondario giallo, probabilmente identico a quello cho subito descriveremo. Non siamo dunque riusciti a isolare la canfora, che però non crediamo improbabile che si sia formata, nell'azione dell'acido nitroso sull'amidocanfora in soluzione alcoolica.

Derivati azotati dell'amidocanfora

Come si è detto, l'amidocanfora lasciata a sè all'aria e meglio sotto una campana in presenza di acido solforico concentrato, perde costantemente ammoniaca finchè dopo 2 o 3 giorni è sparito il suo odore e si è trasformata in un miscuglio di due prodotti, uno solubile, l'altro insolubile negli acidi. La stessa reazione si opera facendo bollire la base libera con acqua oppure il suo cloridrato con acido cloridrico diluito. Il metodo impiegato per isolare i due composti è il seguente: in un matraccio munito di refrigerante scendente si fà bollire una soluzione cloridrica di amidocanfora mentre un getto di vapor d'acqua passa per il liquido acido. Distilla così una sostanza

di un colore giallo cedrato, insolubile negli acidi; mentre nel liquido acido, non distillato, rimane sciolta una base che per aggiunta di potassa precipita in forma di un olio pressocchè incoloro che rapidamente si solidifica.

Sostanza insolubile negli acidi

Il prodotto giallo distillato col vapor d'acqua si presenta in aghi fini splendenti che spesso raggiungono la lunghezza di due o tre centimetri. Fonde a 160° gradi senza decomposizione e sublima con grande facilità anche alla temperatura ordinaria.

L'analisi dette i seguenti risultati:

1) Gr. 0,2238 di sostanza fornirono: gr. 0,6235 di CO_2 e gr. 0,1991 di H_2O.

2) Gr. 0,3076 di sostanza fornirono gr. 0,8555 di CO_2 e gr. 0,2700 di H_2O.

3) Gr. 0,1824 di sostanza fornirono:

7 cmc. t = 17° B = 760° mm.

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{20}H_{31}NO_2$
C %	75,97	75,84	C % 75,71
H »	9,88	9,75	H » 9,77
N »	4,45		N » 4,41

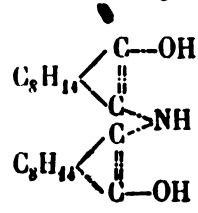
Questi risultati conducono alla formola

$$C_{20}H_{31}NO_2$$

e un tale composto si deve essere formato per l'eliminazione di una molecola di ammoniaca da due molecole di amidocanfora:

$$\begin{matrix} C_{10}H_{17}NO \\ C_{10}H_{17}NO \end{matrix} - NH_3 = C_{20}H_{31}NO_2$$

La formola razionale da attribuirgli sarà la seguente:



Proponiamo per questo composto il nome di *dicanforilamina*.

Potrebbe parere singolare che un prodotto di tale formola è affatto sprovvisto di proprietà basiche, ma sappiamo che in generale le imidi hanno queste proprietà relativamente poco sviluppate ed è possibile che la presenza dei due ossidrili abbia soppressa quel resto di basicità che ancora trovavasi inerente al $=NH$.

Sostanza solubile negli acidi

Questa base che come si è detto rimane disciolta nel liquido acido dopo distillato tutto il composto neutro, ora descritto, si presenta in forma di fiocchi bianchi, cristallini, assai facilmente fusibili, di un odore simile a quello della coniina.

Siccome non possedevamo che quantità relativamente piccole di materia e che le sue proprietà rendevano poco agevole la completa purificazione, così preferimmo di trasformare in cloroplatinato tutta la sostanza che trovavasi alla nostra disposizione. La soluzione alcoolica, addizionata di cloruro di platino in soluzione alcoolica acida, lascia depositare un sale di platino di colore giallo chiaro la di cui quantità aumenta per l'aggiunta di etere.

Ricristallizzato dall'alcool dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2647 di sostanza fornirono: gr. 0,3300 di CO_2 e gr. 0,1143 di H_2O.

Gr. 0,3184 di sostanza fornirono:

11 cmc. $t = 20°$ $B = 764$ mm.

Gr. 0,2065 di sostanza fornirono: gr. 0,0568 di Pt.

Gr. 0,2026 di sostanza fornirono: gr. 0,0555 di Pt.

trovato		calcolato per $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$	
C %	34,00	C %	33,80
H »	4,78	H »	4,50
N »	3,97	N »	3,94
Cl »	30,01	Cl »	30,00
Pt »	27,50-27,40	Pt »	27,74

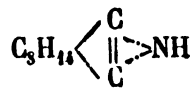
La base libera corrisponde dunque alla formola:

$$C_{10}H_{15}N$$

e deve essersi formata per eliminazione di una molecola di acqua dall'amido canfora:

$$C_{10}H_{17}NO - H_2O = C_{10}H_{15}N$$

La sua formola razionale sarà:



Proponiamo per essa il nome di *canfimide*.

L'eliminazione interna di una molecola d'acqua, come anche la trasformazione della nitrocanfora in acido canforico, per la soluzione del vapor d'acqua ci confortano a credere che realmente i due gruppi sostituenti nella nitrocanfora si trovino in posizione orto (1.2), come questo è espresso dalla formola proposta per la bromonitrocanfora ed i suoi derivati.

Una prossima memoria, in parte già compiuta, si occuperà dello studio dettagliato dei derivati dei prodotti fin qui descritti, (derivati etilici, acetilici, benzoilici, ecc.), della nitrosonitrocanfora già da noi preparata e dei prodotti che si ottengono applicando le reazioni trovate, allo studio della bibromocanfora.

Modena 5 luglio 1880. Laboratorio Chimico della R. Università.

Sulla dibenzilentetrabromoparadimetilfenammina

del Dr. G. MAZZARA.

In questa nota mi propongo di descrivere un composto bromurato che si ottiene facendo agire il bromo sulla dibenzilenparadimetilfenammina. Per la preparazione di quest'ultima si riscalda, secondo il metodo di Schiff, aldeide benzoica con paratoluidina. Il prodotto della reazione lavato dapprima con acido acetico e poscia con acqua, è stato, dopo che si è solidificato, cristallizzato dall'alcool e spremuto fra carta.

La dibenzilenparadimetilfenammina così purificata è stata sciolta

in 5 o 6 volte il suo volume di solfuro di carbonio e sulla soluzione raffreddata con neve si è fatto sgocciolare del bromo sciolto nel solfuro di carbonio. Per una molecola della prima ho impiegato una molecola di bromo. Mano mano che si fa sgocciolare la soluzione di bromo si produce un precipitato cristallino di un colore giallo canarino, il quale per purificarlo si getta sopra un filtro e si lava dapprima con solfuro di carbonio e poi con etere, nel quale è pochissimo solubile.

Il precipitato in contatto dell'aria si decompone emanando odore di mandorle amore e colorandosi dapprima in rosso e poscia ritornando al colore giallo. Si osservano anche fra la carta sugante, dove il precipitato si dissecca, dei lunghi aghi bianchi di acido benzoico. La sostanza riscaldata in un tubicino incomincia prima a rammollirsi e poi fonde decomponendosi fra 160-165°. È solubilissima nell'alcool freddo, nell'alcool bollente si decompone.

Per evitare la decomposizione della sostanza che avviene pel contatto dell'aria, la ho asciugata dopo essere stata lavata con etere, fra carta sugante, tenendola in una atmosfera di anidride carbonica.

Una determinazione di bromo ha dato dei risultati che conducono ad ammettere che per l'azione del bromo sulla benzilenparadimetilfenammina si forma un prodotto bromurato bisostituito. Per la determinazione del bromo ho riscaldato la sostanza con ossido di calcio.

Gr. 0,7427 di sostanza diedero gr. 0,7956 di bromuro di argento; vale a dire gr. 0,3385 di bromo ed in rapporti centesimali 45,56 % di Br.

La teoria per la formola

$$2(C_6H_5CH)\ 2(AzC_6H_2Br_2CH_3)$$

richiede: 45,32 % di bromo.

La sostanza bollita con alcool diluito si decompone e col raffredamento la soluzione deposita dei lunghi aghi, bianchi setacei, i quali fondono a 73° e sono solubili nell'etere.

Una decomposizione simile avviene riscaldando la sostanza con acqua. Nell'acqua calda la sostanza si fonde; dal raffreddamento il fuso in parte si solidifica. Sottoponendo il tutto alla distillazione col vapor d'acqua si separa facilmente la sostanza che si solidifica dalla sostanza oleosa che passa colla distillazione—La sostanza che si solidifica cristallizza dall'alcool, come abbiamo detto, in lunghi aghi bianchi.

All'analisi hanno dato dei risultati che conducono alla formola $C_6H_2Br_2\ NH_2CH_3$.

Infatti gr. 0,6078 di sostanza riscaldata con calce diedero gr. 0,8550 di AgBr cioè gr. 0,3641 di Br, ed in rapporti centesimali gr. 59,90 di Br.

Gr. 0,4209 di sostanza riscaldata con calce diedero gr. 0,5934 di AgBr cioè gr. 0,2525 di Br ed in rapporti centesimali 59,96 % di Br.

Gr. 0,5319 di sostanza riscaldata con ossido di rame diedero gr. 0,6129 di anidride carbonica e gr. 0,1381 di acqua.

Vale a dire in rapporti centesimali.

$$C = 31.04$$
$$H = 2,87$$

La teoria per la formola $C_6H_2Br_2\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}$ richiede:

Carbonio	31,69
Idrogeno	2,64
Bromo	60,37

Per la composizione e pei caratteri fisici sembra che questo prodotto sia identico alla bibromoparatoluidina ottenuta da Wroblewky nel 1870, per l'azione del bromo sul cloridrato di toluidina. La sostanza oleosa che passa colla distillazione col vapor d'acqua, separata da questa, e disseccata sul cloruro calcico bolle a 180°; ha odore di mandorle amare e forma una massa cristallina coi bisolfiti. Non lascia dubbio quindi che sia aldeide benzoica.

Per l'azione adunque del bromo sul dibenzilenparadimetilfenammina si forma un prodotto bisostituito; che bollito coll'acqua e coll'alcool diluito si decompone in aldeide ed in bibromotoluidina; e l'instabilità di questo composto all'aria è dovuto alla poco basicità che hanno i prodotti bisostituiti della toluidina.

Analogo prodotto sembra che si formi per l'azione del bromo sulla dibenzilendifenammina; ma dei prodotti di decomposizione di questo ma ne occuperò fra breve.

Istituto tecnico di Bari. Luglio 1880.

Sull'acido dibutillattico ed un polimero dell'acido metacrilico;

di L. BALBIANO ed A. TESTA.

La sostanza bianca amorfa, ottenuta per precipitazione coll'etere, si lavò ripetutamente col medesimo per esportare tutti i prodotti solubili, indi si trattò con acqua a caldo. Da questo trattamento subito si osservò che la medesima era una mescolanza di due sostanze; una facilmente solubile, l'altra solubile solo in una grande quantità di acqua.

Si sospese perciò l'azione dell'acqua ed il residuo poco solubile si disseccò nel vuoto sull'acido solforico e si analizzò.

Gr. 0,206 di sostanza diedero gr. 0,4072 di CO_2, gr. 0,1423 di H_2O per cui si calcola in 100 parti;

$$C = 53,88$$
$$H = 7,66$$

La soluzione acquosa filtrata venne riprecipitata con etere e sulla sostanza solida si fece agire nuovamente l'acqua calda. La porzione residua meno solubile. si unì a quella analizzata, e su questa mescolanza si operò un frazionamento coll'acqua calda.

La porzione meno solubile disseccata nel vuoto sull'acido solforico diede il seguente risultato:

Gr. 0,2091 di sostanza diedero gr. 0,4067 di CO_2, gr. 0,1385 di H_2O per cui in 100 parti:

$$C = 53,03$$
$$H = 7,36$$

La porzione più solubile diede:

gr. 0,1579 di sostanza gr. 0,2954 di CO_2 — Acqua andò perduta, per cui in 100 parti.

$$C = 51,01$$

La quantità di carbonio contenuta in quest'ultima porzione si avvicina alla quantità richiesta dall'acido dibutillattico.

$$C = 50,56 \qquad H = 7,36$$

Tanto la porzione più solubile, quanto l'altra non si distinguono per caratteri fisici esterni; sono sostanze amorfe che disseccate si presentano come la colla di pesce, trasparenti. La composizione poi della parte meno solubile farebbe ammettere che detta sostanza fosse dell'acido dibutillattico mescolato ad un'altro composto più ricco in carbonio e meno in idrogeno.

Ora, uno di noi, ha costatato che per reazione dell'idrato potassico sull' etere isoclorobutirrico prende origine anche dell' acido metacrilico, e quest'acido, od un suo polimero, richiederebbe appunto in 100 parti:

$$C = 55,81 \qquad H = 6,97$$

ed inoltre è noto con quale facilità quest'acido si polimerizzi.

Fittig (1) pel primo osservava che distillando l'acido metacrilico questo si polimerizzava, ed incaricava un suo allievo, Engelorn (2) di studiare meglio questo polimero.

Quando si riscaldi dell'acido metacrilico per alcune ore a 130° in tubo chiuso, si polimerizza trasformandosi in una massa solida bianca ed amorfa. Per completare la trasformazione si riscalda ancora per breve tempo a 160°.

Questo polimero ha secondo Engelhorn le seguenti proprietà: è una sostanza che disseccata assume un'aspetto simile alla gommalacca; nell'acqua fredda si gonfia poco a poco e dopo qualche giorno pare sia avvenuta una soluzione perchè il liquido è limpido, ma filtrandola attraverso un cono di platino, rimane una sostanza gelatinosa e trasparente. Nell'acqua calda poi non è solubile e difatti la soluzione apparente a freddo riscaldata, diventa lattiginosa e coll'ebollizione, l'acido si deposita sotto forma di una massa bianca opaca, simile alla porcellana.

La porzione più ricca in polimero da noi ottenuta invece finiva di sciogliersi in una grande quantità di acqua calda. La differenza di proprietà osservata si può spiegare in due maniere.

O l'acido dibutillattico influisce sulla solubilità del polimero; o la polimerizzazione, nelle condizioni di pressione e di temperatura, in cui operavano Fittig ed Engelhorn era più profonda; mentre nelle condizioni nostre di pressione e di temperatura si potrebbe originare un polimero differente da quello dei due chimici tedeschi. Su questo

(1) Ann. der Chem und Pharm. 188.
(2) Ann. der Chem. und Pharm. 200.

punto speriamo di ritornare tostochè avremo il materiale necessario.

La soluzione acquosa della materia primitiva fatta e filtrata a caldo si precipitò con acetato di piombo. Il precipitato bianco gelatinoso si lavò completamente con acqua calda, quindi sospeso in acqua si decompose con idrogeno solforato.

Il filtrato del solfuro di piombo venne evaporato a bagno maria, ed il residuo solido ripreso con acqua calda e frazionato. La porzione più solubile disseccata a 90-100° e dopo lasciata per molto tempo nel vuoto sull' acido solforico diede all' analisi il seguente risultato.

I. Gr. 0,3161 di sostanza	CO_2 gr. 0,5967	H_2O gr. 0,2055
II. » 0,263 »	» 0,4951	andò perduta
III. » 0,115 »	» 0,2151	» gr. 0,0763

Da questi dati si calcola:

	I.	II.	III.	Teoria per $C_8H_{14}O_5$
C =	51,24	51,33	50,95	C = 50,56
H =	7,21	»	7,36	H = 7,36

Da queste analisi si deduce essere l'acido dibutillattico non completamente puro, ma sempre accompagnato da piccole quantità del polimero dell'acido metacrilico.

La soluzione acquosa dell'acido dibutillattico, quando venga addizionata di piccole quantità di acido solforico, nitrico o cloridrico e dopo riscaldata all'ebollizione, lascia depositare tutto l' acido sciolto sotto forma di fiocchi bianchi che col raffreddamento si sciolgono di nuovo.

Una parte di quest'acido dibutillattico si sciolse in un grande eccesso di una soluzione d'idrato potassico satura a freddo e si fece bollire a ricadere per 10 ore. Si acidificò la soluzione con acido solforico diluito, si filtrò il liquido acido leggermente opalescente e si agitò il filtrato con etere che riprecipitò tutto l'acido dibutillattico inalterato — L'etere evaporato non lasciò residuo sensibile.

L'acido dibutillattico riprecipitato si sciolse nuovamente in soluzione d'idrato potassico in eccesso e alla soluzione si aggiunse dei truccioli di zinco riscaldando leggermente. Si mantenne lo sviluppo di idrogeno per circa otto ore poi si acidificò e la soluzione limpida si agitò con etere. L'etere precipitò nuovamente l'acido dibutillattico inalterato e non lasciò all'evaporazione residuo alcuno.

Anche l'acido nitrico concentrato e a caldo non ha azione sen-

sibile sull' acido dibuttillattico. Si osservò la formazione di tracce di acido ossalico che venne caratterizzato dall'insolubilità del sale calcico nell'acido acetico.

L'idrato potassico fuso attacca energicamente l'acido dibutillattico. La massa sciolta nell'acqua e acidificata con acido solforico diluito, coll' aggiunta di etere non precipita più acido dibutillattico segno che la decomposizione è stata completa. L' etere distillato anche in questo caso non lascia residuo apprezzabile ed inoltre della soluzione acida non si ha un distillato acido. Nella saturazione della soluzione alcalina con acido solforico si osserva un abbondantissimo sviluppo di anidride carbonica; parrebbe in conseguenza che l'idrato potassico fuso decomponga profondamente l'acido dibutillattico; formando per la massima parte dell'anidride carbonica.

Constatata la decomposizione completa dell'acido dibutillattico per mezzo dell'idrato potassico fuso e sapendo dalle osservazioni di Engelhorn (1) come pel polimero dell'acido metacrilico, non abbia luogo completamente e come difficilmente si effettui questa decomposione parziale, credemmo d'avere un mezzo di ottenere il polimero libero distruggendo l'acido dibutillattico.

A tal'uopo una porzione di mescolanza più ricca in polimero che all'analisi dava

$$C = 52,21\ \% \qquad H = 7,39\ \%$$

venne introdotta in idrato potassico in fusione e continuato un moderato riscaldamento per circa 10 minuti.

La massa sciolta in acqua e acidulata con acido solforico diluito diventava appena opalescente, e la soluzione filtrata rimaneva limpida all'ebollizione. L'aggiunta di etere non dava origine a precipitato e dall'etere non si aveva residuo alcuno alla distillazione. Anche in questo caso si osserva un gran sviluppo di anidride carbonica nella saturazione con acido solforico, perciò parrebbe che il polimero dell' acido metacrilico fosse stato decomposto completamente in anidride carbonica ed acqua, ed anche per questo riguardo si potrebbe differenziare dal polimero di Fittig ed Engelhorn.

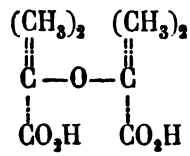
Da queste esperienze possiamo conchiudere: che decomponendo l'etere isoclorobutirrico con una soluzione acquosa concentratissima d'idrato potassico, mantenendo sempre l'idrato in eccesso, si forma una quantità di acido metacrilico maggiore di quando si adopera quantità teo-

(1) Ber. der chem. Gesellsch. T. 12.

riche di idrato mantenendo l'etere in eccesso. Quest'acido però nell'atto di formazione si polimerizza per la maggior parte, e questo polimero, benchè non si sia potuto ottenere allo stato di purezza, pare presentare delle differenze, riguardo alla solubilità nell'acqua e alla stabilità a contatto dell'idrato potassico fuso dal polimero finora conosciuto.

Ci riserviamo però di chiarire meglio tale quistione quando avremo il materiale occorrente adoperando altri metodi (precipitazione frazionata coll' acetato di piombo, salificazione frazionata,..) al fine di ottenere il polimero libero dall'acido dibutillattico.

L'azione negativa della soluzione d' idrato potassico bollente e dell'idrogeno nascente sull'acido dibutillattico, conferma la formola, dedotta dà risultati analitici, che uno di noi dava per tale composto:



Cogliamo poi quest' occasione per comunicare che abbiamo incominciato delle esperienze per studiare l'azione del calore e della pressione sull'acido crotonico solido. Quest' acido riscaldato in tubo chiuso alla temperatura di 230-240° si trasforma parzialmente in un liquido appena colorato in giallo che ci occupiamo ora ad esaminare.

Laboratorio chimico del R. Istituto Tecnico di Alessandria. Luglio 1880.

Azione dell'idrato potassico sull'isoclorobutirrato di etile

di ANDREA TESTA.

Decomponendo l'etere isoclorobutirrico con quantità molecolari di idrato sodico o baritico in soluzioni acquose e diluite, il prof. Balbiano otteneva dell'acido ossisobutirrico come prodotto principale della reazione.

Si producevano inoltre delle reazioni secondarie, che davano

origine ad un nuovo acido, l'acido dibutillattico, e ad una piccola quantità di un acido liquido assorbente il bromo, per cui egli supponeva di avere tra le mani un'acido non saturo, probabilmente l'acido metacrilico. Però il conservarsi quest'acido liquido alla temperatura di—10°, fatto che concorda colle osservazioni di Frankland e Duppa, sarebbe contrario alle osservazioni più recenti di Prehn, che descrive l'acido metacrilico ottenuto per azione di una liscivia d'idrato sodico sul prodotto della reazione fra HCl e anidride citraconica, come una sostanza cristallina fondente a 16°.

Di più, in occasione di queste ricerche del Prehn (1), il signor Paul preparò l'acido metacrilico col metodo di Frankland e Duppa e dal confronto trovò avere i due acidi le stesse proprietà fisiche, cioè entrambi fusibili a 16°. La piccola quantità di acido liquido assorbente il bromo ottenuta dal prof. Balbiano nelle sue ricerche, (1 cc. dà circa 100 gr. di etere clorurato,) non gli permise di determinare se quest'acido fosse una mescolanza, oppure una sola specie chimica.

Per questa ragione, trovandomi nel suo laboratorio, intrapresi la ricerca in questa direzione.

L'acido isobutirrico che servì a quest' esperienze, venne preparato ossidando a freddo l'alcole isobutilico e decomponendo con idrato potassico l'isobutirrato d'isobutile rettificato. L'introduzione del cloro si fece nelle condizioni prescritte dal prof. Balbiano (Gazz. Chim. It. tomo VIII).

Per separare i prodotti clorurati formatisi, si sottoposero gli eteri etilici a ripetute distillazioni frazionate, raccogliendo a parte la porzione bollente fra 145-150°, che dopo successive rettificazioni bolliva a 148-149°.

Le porzioni limitrofe a questa temperatura servirono pei saggi preliminari, fatti nell'intento di trovare le condizioni migliori, per produrre la maggior quantità di acido liquido assorbente il bromo.

Tentai di operare la decomposizione con una soluzione alcoolica di idrato potassico, quantunque tale tentativo fatto già da Hell e Waldbaner (2) sull'acido bromoisobutirrico e sul suo etere etilico, li avesse condotti alla scoperta dell'acido etaossisobutirrico. Anch'io ottenni un acido liquido che non assorbiva il bromo ed il cui sale ramico solubile nell'alcole e cristallizzato da questo veicolo, diede

(1) Ber. der chem. Gesell. T. VIII.
(2) Berich. T. 11.

all'analisi risultati sufficientemente concordanti coll' etaossisobutirrato ramico.

Gr. 0,1555 di sostanza seccata a 70-80° diedero alla calcinazione gr. 0,0384 di CuO, cioè in 100 parti:

trovato	calcolato per $(C_6H_{11}O_3)_2Cu$
19,68	19,38

La sostituzione dell'ossietile all'elemento alogeno, poteva essere causata dal grande eccesso di alcole presente alla reazione, cercai perciò di operare la decomposizione con una soluzione acquosa di idrato.

In un primo saggio adoperai l' drato baritico in grandissimo eccesso. Teneva sciolto a caldo parti 32 di idrato baritico cristallizzato in 10 parti di acqua, e faceva gocciolare nella soluzione 10 parti di etere clorurato. Il prodotto della reazione consisteva in una grande quantità di acido ossisobutirrico, in una piccolissima quantità di acido liquido assorbente il bromo, ed in poco acido precipitabile dall'etere acido dibutillattico.

Ogni tentativo fatto per ottenere grandi quantità di acido liquido assorbente il bromo, fallì, solo operando nel modo seguente, diminuiva la quantità di acido ossisobutirrico, aumentava il prodotto gelatinoso precipitabile dall'etere ed otteneva piccole quantità di acido liquido, che assorbiva il bromo, dando un prodotto oleoso più denso dell'acqua.

In una soluzione bollente di 6 parti in peso di idrato potassico del commercio in 1 parte di acqua, lasciava gocciolare lentamente per mezzo di un imbuto a robinetto, 4 parti di etere clorurato. In ciascuna operazione adoperava 20 grammi di etere isoclorobutirrico.

Faceva bollire a fuoco diretto il prodotto della reazione diluito con acqua, per eliminare completamente l' alcole messo in libertà nella saponificazione e lo decomponeva con un leggiero eccesso di acido solforico diluito. Filtrava il liquido leggermente opalescente ed agitava il filtrato ripetutamentente con etere. L'aggiunta dell'etere, precipitava una grande quantità di materia bianca gelatinosa, che raccoglieva a parte su di un filtro. L' etere di estrazione filtrato e distillato, lasciava per residuo un liquido denso, in cui stava sospeso un pò di acido dibutillattico, che si eliminava per filtrazione dopo aver diluito con etere. Coll' evaporazione dell' etere, otteneva

dei cristalli aghi formi bagnati da un liquido di reazione acidissima. Sciolto tutto nell'acqua, saturava con un leggiero eccesso di carbonato di zinco puro, di recente precipitato.

Non cercava di sciogliere completamente a caldo l'isossibutirrato di zinco, perchè avrei dovuto impiegare una troppo grande quantità di acqua, essendo il medesimo poco solubile, anche a caldo; importando d'altra parte i sali zincici più solubili.

Il residuo poco solubile, lo decomposi con H_2S e la soluzione convenientemente evaporata, lasciò depositare l'acido isossibutirrico ben cristallizzato, che riconobbi all'analisi.

Gr. 0,2267 di sostanza diedero CO_2 gr. 0,3835; H_2O gr. 0,165;

	trovato	calcolato per $C_4H_8O_3$
C %	46,13	46,15
H »	8,08	7,69

Dalla soluzione dei sali di zinco evaporata lentamente a piccolo volume, si depositarono delle croste cristalline di ossisobutirrato di zinco, caratterizzato dall'acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,3674 di sale seccato a 110-120° perdettero gr. 0,0482 di H_2O;

	trovato	calcolato per $(C_4H_8O_3)_2Zn+2H_2O$
H_2O	13,32	13,27

Le ultime acque madri contenevano sali zincici che si decomponevano coll'evaporazione lasciando depositare dell'ossido, mentre il liquido assumeva reazione acida. Sospendeva perciò l'evaporazione e decomponeva con H_2S. Eliminato l'H_2S nel filtrato dal solfuro di zinco sulla potassa caustica nel vuoto, ed evaporata l'acqua pure nel vuoto sull'acido solforico, rimaneva un residuo liquido denso, che raffreddato a zero s' ispessiva alquanto, senza cristallizzare. Lo scioglieva nell'acqua e saturava la soluzione acquosa filtrata con ossido di argento di recente precipitazione; i sali argentici così ottenuti, li separava per cristallizzazione frazionata.

La prima porzione di sale argentico depositatasi, inquinata da un pò di ossido formatosi nella concentrazione a bagno maria, diede all'analisi il seguente risultato.

Gr. 0,2402 di sostanza seccata a 70-80° calcinati diedero:

gr. 0,1136 di Ag
Ag % 47,51

I secondi cristalli, depositatisi per concentrazione dell' acqua madre, analizzati diedero il seguente risultato:

Gr. 0,1335 di sostanza seccata a 70-80° lasciarono alla calcinazione

gr. 0,0619 di Ag cioè:
Ag % 46,36.

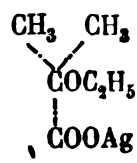
Riunite queste due porzioni e trattate con alcole a caldo, rimase poco sale indisciolto.

La soluzione alcolica evaporata, lasciò per residuo un sale di argento confusamente cristallizzato, il quale all'analisi fornì il seguente risultato:

Gr. 0,1738 di sale seccato a 70-80° calcinati lasciarono

gr. 0,079 di Ag. cioè
Ag % 45,45.

La quantità di argento contenuta in questo sale, corrisponde alla quantità di argento contenuta nell'etaossisobutirrato di Hell e Waldbauer. Difatti questo sale rappresentato dalla formola:



contiene il 45,19 di Ag per % ed è anche solubile nell'alcole.

Le seconde acque madri evaporate sull'acido solforico nel vuoto, lasciarono un sale argentico misto ad un pò di materia gommosa, che venne esportata per lavamento con alcole ed etere freddi. L'analisi del sale argentico residuo, diede il seguente risultato:

Gr. 0,2622 seccati a 70-80° calcinati lasciarono

gr. 0,076 di Ag cioè:
Ag % 52,40.

Trattato con alcole a caldo, si divise in due porzioni: una solubile, l'altra insolubile. La parte solubile si componeva di etaossiisobutirrato di argento.

Gr. 0,167 di sostanza seccata a 70-80° calcinati diedero gr. 0,076 di Ag, cioè:

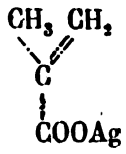
trovato	calcolato per $C_6H_{11}O_3Ag$
Ag % 45,50	45,19.

La porzione insolubile leggermente giallognola, diede all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,1831 di sostanza, disseccata a 70-80°, alla calcinazione diedero gr. 0,1034 di Ag:

Ag % 56,47.

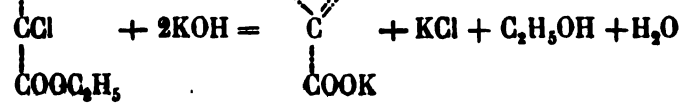
La composizione di questo sale corrisponde al metacrilato argentico, rappresentato dalla formola:



e che contiene il 55,95 p. % di Ag.

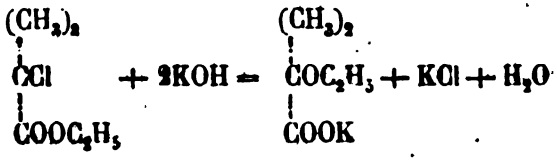
Dai dati analitici suesposti, posso conchiudere con qualche fondamento, quantunque non abbia potuto avere gli acidi allo stato di libertà, che l'acido liquido assorbente il bromo, è una mescolanza di acido etaossisobutirrico e di acido metacrilico.

La reazione quindi che il prof. Balbiano dava come probabile avvenire fra l'etere isoclorobutirrico e l'idrato potassico o sodico:



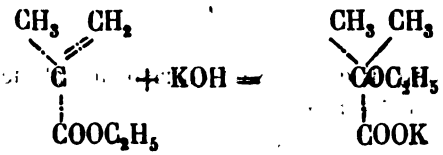
è ora comprovata dall'analisi del metacrilato argentico.

Succede inoltre contemporaneamente la formazione di una piccola quantità di acido etaossibutirrico, che si può rappresentare coll'equazione seguente:



Questa seconda reazione pare avesse anche luogo nelle condizioni in cui operava la decomposizione il professore Balbiano, vale a dire colla quantità teorica di idrato e sempre in presenza di un eccesso di etere clorurato.

Potrebbe anche darsi che nella saponificazione del metacrilato di etile, avesse luogo una trasposizione del gruppo etile e formazione dell'acido etaossisobutirrico, vale a dire che contemporaneamente alla reazione principale, avesse luogo una reazione secondaria così espressa:



Se questo fatto, che io cito basandomi solo sulla facile produzione di piccole quantità di quest'acido, fosse verificato sperimentalmente, spiegherebbe le divergenze di proprietà fisiche dell'acido metacrilico osservate dai diversi sperimentatori.

Laboratorio chimico del R. Istituto Tecnico di Alessandria, luglio 1889.

Sull'alcannina:

nota di G. CARNELUTTI ed R. NASINI

La sostanza colorante contenuta nella radice della Anchusa tintoria fu estratta per la prima volta da John (Chem. Schrift. 4. s. 84) che la chiamò pseudoalcannina. Più tardi la studiò Pelletier (Ann. de Chimie et de Phys. t. 41, p. 191), ed avendo riscontrato nella medesima delle proprietà acide, le dette il nome di acido ancusico e ne fece l'analisi. Bolley e Wydler nel 1847 (Ann. der Chem. und Ph. 62, 141) ne fecero uno studio più esteso modificando i metodi di estrazione e rettificando alcune delle osservazioni di Pelletier; essi attribuirono all'alcannina o ancusina, come la chiamarono in seguito, alle loro analisi, una formula differente da quella data da Pelletier.

L'alcannina impiegata nelle nostre ricerche proviene dalla fabbrica di Trommsdorff ed è estratta dalla radice di alcanna mediante

la ligroina: si presenta sotto l'aspetto di una sostanza rosso porpora, semiliquida, solubile parzialmente nella potassa caustica con intensa colorazione bleu.

Per la depurazione abbiamo tenuto il seguente procedimento: si tratta il prodotto commerciale con soluzione debole di potassa caustica e si filtra la soluzione per tela. Rimane sul filtro una sostanza bruna, di apparenza quasi terrosa, mentre il filtrato passa limpido ed intensamente colorato in bleu; si agita il filtrato con etere il quale si tinge in rosso vinoso, si separa dall'etere lo strato acquoso e vi si fa passare a traverso una corrente di acido carbonico, si deposita un precipitato fioccoso, di colore rosso bruno, il quale venne posto su di un filtro e lavato con acqua. L'acqua di lavaggio passa da principio colorata in rosso cipolla; poi invece quasi incolora. Il trattamento su esposto, cioè: soluzione nella potassa caustica, agitazione con etere, precipitazione con acido carbonico e lavaggio con acqua sino a che questa passa incolora, fu ripetuto. Dalle acque di lavaggio l'acido cloridrico precipita un'altra materia acida, colorata in rosso, solubile nell'alcool, la quale nei preparati di Pelletier e di Bolley e Wydler come anche in quello di Lepage (Jour. pr. Chem. 107, p. 47) il quale ultimo precipitava direttamente con acido cloridrico la soluzione alcalina, rimaneva mescolata all'alcannina.

Pelletier osserva che le combinazioni dell'acido ancusico coi metalli alcalini e terrosi sono un poco solubili nell'etere. A noi sembra invece che la colorazione che piglia l'etere agitando la soluzione potassica dell'alcannina gregia, sia dovuta ad un' altra sostanza colorante contenuta nella medesima. Difatti nei successivi trattamenti l'etere si colora sempre meno e per evaporazione si ottiene una sostanza priva dei caratteri dell'alcannina e dei suoi sali.

Il precipitato ottenuto coll'acido carbonico viene seccato nel vuoto e quindi estratto con etere onde liberarlo dalle piccole quantità di sostanze inorganiche che contiene.

Svaporando l'etere rimane l'alcannina sotto forma di una massa rosso-bruna, con riflessi metallici, di frattura concoide, che rammollisce ad una temperatura inferiore a 100° senza avere però un punto di fusione esatto. Essa è solubile nell'etere assoluto, nel cloroformio e nell'acido acetico glaciale; meno nell'alcool. La soluzione alcoolica non si altera anche dopo prolungata ebollizione ed esposizione alla luce. All'analisi dette i seguenti risultati:

I. Sost. 0,1985 dette CO_2 = 0,5072; H_2O = 0,1000
II. » 0,3115 » CO_2 = 0,7924; H_2O = 0,1601
III. » 0,3258 » CO_2 = 0,8261; H_2O = 0,1639

che corrispondono %

	I	II	III	Teoria per $C_{15}H_{14}O_4$
C =	69,67	69,38	69,58	69,72
H =	5,59	5,68	5,59	5,42
O =	24,74	24,94	24,83	24,86
	100,00	100,00	100,00	100,00

Le due prime analisi furono fatte sopra sostanza della medesima preparazione; la terza sopra sostanza di preparazione diversa.

Le nostre analisi differiscono fortemente da quelle di Pelletier e di Bolley e Wydler i quali trovarono:

	Pelletier	Bolley e Wydler media
C =	71,78	71,33
H =	6,826	7,00
O =	21,996	21,67
	100,00	100,00

e diedero all'alcannina il primo la formola $C_{17}H_{10}O_4$, i secondi $C_{35}H_{20}O_8$.

Nella soluzione alcoolica di alcannina una soluzione ammoniacale di cloruro di bario, oppure una soluzione di barite caustica, forma un precipitato di un bel colore bleu. Questo precipitato stabilissimo è insolubile nell' acqua ed alcun poco solubile nell' alcool. Si determinò il bario in due preparati di differente preparazione:

I Sostanza = 0,17 dette $BaSO_4$ = 0,0500
II » = 0,3198 » » = 0,0926

che corrisponde %

I	II
17,05	17,01

Due atomi di bario per cinque molecole di alcannina richiederebbero % 17,56 di Ba. Avendo supposto che nel precipitato fosse contenuta dall'alcannina libera meccanicamente trascinata, si lavò

con alcool e con etere senza che questi estraessero niente, mentre la lacca di piombo che ha composizione variabile sottoposta allo stesso trattamento si scompone completamente.

Il cloruro di acetile, il cloruro di benzoile pure non agiscono affatto sull'alcannina. Difatti la più gran parte della sostanza rimane intatta se la si fa bollire per qualche tempo coi suddetti reattivi. Se invece si fa bollire per un paio d'ore l'alcannina con un eccesso di anidride acetica e acetato sodico fuso in un pallone connesso con un refrigerante a recadere il liquido prende una colorazione bruna: si separa al fondo una sostanza, polverulenta la quale viene lavata con acqua e con etere, che scioglie una resina bruna. Il residuo, poco solubile nell'etere, si scioglie nell'acido acetico glaciale a caldo, dal quale per raffreddamento si separa in granuli colorati in giallo scuro che hanno apparenza cristallina al microscopio. La parte rimasta in soluzione nell'acido acetico si separa per l'aggiunta di acqua. Si fece l'analisi di un preparato ripetutamente cristallizzato:

Sostanza 0,3225 diede CO_2 = 0,1613; H_2O=0,1613;

ciò corrisponde %

		teoria per $C_{19}H_{18}O_6$
C =	66,51	66,66
H =	5,30	5,26

In un'altra porzione si determinarono gli acetili col metodo di H. Schiff. Gr. 0,8937 di acetilcomposto richiesero 5,22 cc. di potassa caustica normale ciò che equivale

C_2H_3O %	Teoria per $C_{15}H_{12}O_4\begin{cases}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{cases}$
26,55	25,14

Risulta da ambedue le analisi che entrarono due gruppi acetilici nell'alcannina.

Il bromo sembra che non intacchi affatto, nemmeno alla temperatura di ebollizione, l'accannina sciolta nell'acido acetico glaciale o nel cloroformio. Una soluzione potassica di alcannina invece è completamente ossidata dal bromo formandosi acido ossalico e succinico (1).

(1) Nell'azione del bromo sull'alcannina sciolta nella potassa si formò una sostanza cristallina le di cui proprietà ci fecero sospettare che

Il bromo invece reagisce energicamente sull'alcannina secca: i prodotti che se ne ottengono si stanno studiando.

L'acido nitrico, tanto concentrato che diluito, ossida l'alcannina con produzione di acido ossalico e succinico: contemporaneamente si forma una piccola quantità di una materia rossa non ancora bene definita. Anche il prodotto acetilico non dette migliori risultati all'ossidazione coll'acido nitrico.

L'idrogeno nascente scolora l'alcannina tanto in soluzione acida che alcalina: il prodotto di riduzione per l'aggiunta di una base o di un acido precipita in fiocchi bianchi, i quali però si colorano immediatamente al contatto dell'ossigeno atmosferico.

L'alcannina riscaldata con un eccesso di polvere di zinco si trasforma completamente in prodotti gassosi ed in vapori bianchi incodensabili. Riducendo invece l'alcannina coll'acido jodidrico e sottoponendo il prodotto di riduzione resinoso alla distillazione, colla polvere di zinco si ottiene un distillato liquido che stiamo preparando in quantità maggiore.

Dalle analisi su esposte risulta che l'alcannina avrebbe un atomo di ossigeno di meno della santalina secondo la formola data da Weyermann e Haeffely $C_{15}H_{14}O_5$ (Ann. d. Chem. und Pharmacie. LXXIV, pag. 226). Avrebbe invece CH_2 in più stando alla formula attribuitale da Weydel $C_{14}H_{12}O_4$ (Ber. d. deutsh. chem. Geselsc. II, 587). Le due sostanze del resto si rassomigliano sotto molti rapporti nel loro comportamento coi reattivi. Abbiamo anche osservato che la santalina è precipitata dalle sue soluzioni alcaline dall'acido carbonico.

Noi continuiamo lo studio di queste due materie coloranti.

Roma. Istituto Chimico, luglio 1880.

---

fosse dovuta ad un'impurezza del bromo. Difatti trattato il bromo solo con potassa caustica si ebbe questa sostanza cristallizzata che fu riconosciuta per tetrabromuro di carbonio formatosi evidentemente per l'azione della potassa e bromo sul bromoformio contenuto nel bromo commerciale.

Sopra l'etilnaftalina.

nota di G. CARNELUTTI

In alcune ricerche fatte assieme al prof. Cannizzaro sui derivati della santonina si ottenne un idrocarburo della composizione dell'etilnaftalina; onde poter paragonare queste due sostanze, ed in caso riconoscerne l'identità, io dovetti prepararmi una certa quantità di etilnaftalina sintetica.

Quest'ultima è stata ottenuta per la prima volta da Fittig e Remsen (Annalen der Chemie und Pharmacie, tom. 79 Pag. 118) per l'azione del sodio metallico sul miscuglio di α monobromonaftalina e di bromuro di etile; più tardi Ciamician dice di averla avuta fra i prodotti di distillazione della resina Elemi sulla polvere di zinco (Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XI. p. 1345). Il metodo da me seguito per la preparazione è, con alcune modificazioni, quello indicato da Fittig e Remsen. Circa 30 grammi di monobromonaftalina si misero con un eccesso di bromuro di etile e di etere, il tutto perfettamente secco, in un pallone connesso ad un refrigerante a riflusso e sotto la pressione d'una colonna di mercurio di circa un metro, con il doppio del necessario di sodio metallico tagliato in lamine sottili. La reazione comincia dopo qualche tempo a freddo; più tardi si aiuta scaldando a bagno maria, ed è terminata dopo circa 24 ore. Il liquido filtrato, dal quale si è levato l'eccesso di bromuro d'etile e l'etere è sottoposto alla distillazione frazionata, onde separarne le più grosse quantità di naftalina rigenerata e di bromonaftalina rimasta inalterata. La purificazione ora della porzione che passa fra i 250-275° offre le più grandi difficoltà, tanto per levarne le ultime tracce del prodotto bromurato quanto per separarla completamete da quelle della naftalina, che vi rimane disciolta. Onde togliere totalmente il bromo, si fa bollire il liquido per parecchie ore in un apparecchio a ricadere sul sodio metallico, fino a che questo, anche dopo prolungato riscaldamento rimane nel liquido allo stato di globuli fusi a superficie metallica, quindi si ridistilla. Piu difficile è il separare le ultime tracce della naftalina, Fittig e Remsen indicano come sufficiente il raffreddare il liquido in un miscuglio di sale e neve; la naftalina si separerebbe per cristallizzazione ed il liquido filtrato non ne conterebbe più tracce. Io invece ho riconosciuto che una

piccola quantità di naftalina vi rimane sempre. Difatto distillando il liquido sotto debole pressione, si vede che colle prime goccie passa sempre della naftalina che cristallizza nel recipiente. Onde levare anche quest'ultima parte si dovette procedere nel modo seguente: si mise il liquido in un palloncino di Erlenmeier a lungo collo con due rigonfiamenti che servono da deflemmatori; si connesse con un recipiente per raccogliere il distillato e si fece il vuoto, con una tromba a mercurio, fino alla pressione di 7-8 millimetri di mercurio. Riscaldando ora il palloncino a bagno maria e tenendo immerso tutto il collo nel vapor d'acqua, non passa che quasi esclusivamente la naftalina, che va a condensarsi nel tubo raffreddato del recipiente. Quando si vede che dinaftalina non ne passa più, si diminuisce ancora la pressione fino a 3-4 millimetri: allora comincia a distillare anche l'etilnaftalina, della quale si raccolgono le prime goccie per maggior sicurezza. Quindi si cambia il recipiente e si distilla tutto il resto del liquido che ora è privo, almeno per quanto è possibile, di naftalina. Il rendimento di sostanza pura è ancora molto al di sotto di quello indicato di Fittig e Remsen, che ebbero da 15 a 20 grammi di etilnaftalina per 100 grammi di bromonaftalina: da circa 200 grammi di quest'ultima non potei averne che circa 15 di etilnaftalina pura.

L'etilnaftalina è un liquido incoloro molto rifrangente la luce, del quale non si potè avere un punto di ebollizione esatto a pressione ordinaria, perchè si scompone in parte, colorandosi e rimanendo un residuo vischioso, mentre distilla inalterato a 100° sotto una pressione di 3-4 millimetri. Per determinare però approssimativamente il punto di ebollizione, si usò un palloncino di Berthelot con un termometro totalmente immerso nel vapore: la maggior parte del liquido passò fra 255,5-259° essendo la pressione barometrica di 757,7 millimetri.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

I. gr. 0,3154 di sostanza diedero gr. 1,0668 di CO_2 e gr. 0,2206 di H_2O.

II. gr. 0,3065 di sostanza diedero gr. 1,0346 di CO_2 e gr. 0,2125 di H_2O, il che corrisponde per cento:

	I.	II.	teoria per $C_{10}H_7C_2H_5$
H	7,77	7,84	7,69
C	92,21	92,06	92,31

Si determinò la densità di vapore coll'ultimo metodo di Mayer, riscaldando a circa 330° in una lega metallica:

dei cristalli aghi formi bagnati da un liquido di reazione acidissima. Sciolto tutto nell'acqua, saturava con un leggiero eccesso di carbonato di zinco puro, di recente precipitato.

Non cercava di sciogliere completamente a caldo l'isossibutirrato di zinco, perchè avrei dovuto impiegare una troppo grande quantità di acqua, essendo il medesimo poco solubile, anche a caldo; importando d'altra parte i sali zincici più solubili.

Il residuo poco solubile, lo decomposi con H_2S e la soluzione convenientemente evaporata, lasciò depositare l'acido isossibutirrico ben cristallizzato, che riconobbi all'analisi.

Gr. 0,2267 di sostanza diedero CO_2 gr. 0,3835; H_2O gr. 0,165;

	trovato	calcolato per $C_4H_8O_2$
C %	46,13	46,15
H »	8,08	7,69

Dalla soluzione dei sali di zinco evaporata lentamente a piccolo volume, si depositarono delle croste cristalline di ossisobutirrato di zinco, caratterizzato dall'acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,3674 di sale seccato a 110-120° perdettero gr. 0,0432 di H_2O;

	trovato	calcolato per $(C_4H_8O_3)_2Zn+2H_2O$
H_2O	13,32	13,27

Le ultime acque madri contenevano sali zincici che si decomponevano coll'evaporazione lasciando depositare dell'ossido, mentre il liquido assumeva reazione acida. Sospendeva perciò l'evaporazione e decomponeva con H_2S. Eliminato l'H_2S nel filtrato dal solfuro di zinco sulla potassa caustica nel vuoto, ed evaporata l'acqua pure nel vuoto sull'acido solforico, rimaneva un residuo liquido denso, che raffreddato a zero s' ispessiva alquanto, senza cristallizzare. Lo scioglieva nell'acqua e saturava la soluzione acquosa filtrata con ossido di argento di recente precipitazione; i sali argentici così ottenuti, li separava per cristallizzazione frazionata.

La prima porzione di sale argentico depositatasi, inquinata da un pò di ossido formatosi nella concentrazione a bagno maria, diede all'analisi il seguente risultato.

Gr. 0,2402 di sostanza seccata a 70-80° calcinati diedero:

gr. 0,1136 di Ag
Ag % 47,51

I secondi cristalli, depositatisi per concentrazione dell' acqua madre, analizzati diedero il seguente risultato:

Gr. 0,1335 di sostanza seccata a 70-80° lasciarono alla calcinazione

gr. 0,0619 di Ag cioè:
Ag % 46,36.

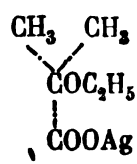
Riunite queste due porzioni e trattate con alcole a caldo, rimase poco sale indisciolto.

La soluzione alcolica evaporata, lasciò per residuo un sale di argento confusamente cristallizzato, il quale all'analisi fornì il seguente risultato:

Gr. 0,1738 di sale seccato a 70-80° calcinati lasciarono

gr. 0,079 di Ag. cioè
Ag % 45,45.

La quantità di argento contenuta in questo sale, corrisponde alla quantità di argento contenuta nell'etaossisobutirrato di Hell e Waldbauer. Difatti questo sale rappresentato dalla formola:



contiene il 45,19 di Ag per % ed è anche solubile nell'alcole.

Le seconde acque madri evaporate sull'acido solforico nel vuoto, lasciarono un sale argentico misto ad un pò di materia gommosa, che venne esportata per lavamento con alcole ed etere freddi. L'analisi del sale argentico residuo, diede il seguente risultato:

Gr. 0,2622 seccati a 70-80° calcinati lasciarono

gr. 0,076 di Ag cioè:
Ag % 52,40.

Trattato con alcole a caldo, si divise in due porzioni: una solubile, l'altra insolubile. La parte solubile si componeva di etaossiisobutirrato di argento.

Gr. 0,167 di sostanza seccata a 70-80° calcinati diedero gr. 0,076 di Ag, cioè:

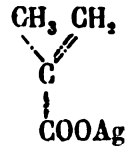
trovato	calcolato per $C_6H_{11}O_3Ag$
Ag % 45,50	45,19.

La porzione insolubile leggermente giallognola, diede all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,1831 di sostanza, disseccata a 70-80°, alla calcinazione diedero gr. 0,1034 di Ag:

Ag % 56,47.

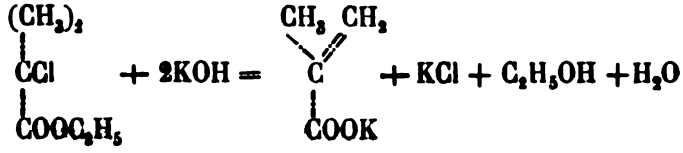
La composizione di questo sale corrisponde al metacrilato argentico, rappresentato dalla formola:



e che contiene il 55,95 p. % di Ag.

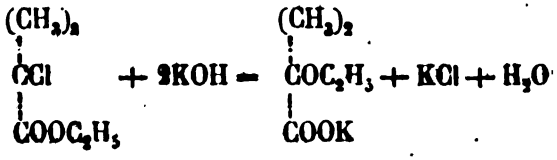
Dai dati analitici suesposti, posso conchiudere con qualche fondamento, quantunque non abbia potuto avere gli acidi allo stato di libertà, che l'acido liquido assorbente il bromo, è una mescolanza di acido etaossisobutirrico e di acido metacrilico.

La reazione quindi che il prof. Balbiano dava come probabile avvenire fra l'etere isoclorobutirrico e l'idrato potassico o sodico:



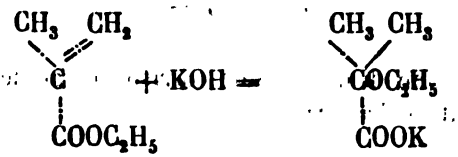
è ora comprovata dall'analisi del metacrilato argentico.

Succede inoltre contemporaneamente la formazione di una piccola quantità di acido etaossibutirrico, che si può rappresentare coll'equazione seguente:



Questa seconda reazione pare avesse anche luogo nelle condizioni in cui operava la decomposizione il professore Balbiano, vale a dire colla quantità teorica di idrato e sempre in presenza di un eccesso di etere clorurato.

Potrebbe anche darsi che nella saponificazione del metacrilato di etile, avesse luogo una trasposizione del gruppo etile e formazione dell'acido etaossisobutirrico, vale a dire che contemporaneamente alla reazione principale, avesse luogo una reazione secondaria così espressa:



Se questo fatto, che io cito basandomi solo sulla facile produzione di piccole quantità di quest'acido, fosse verificato sperimentalmente, spiegherebbe le divergenze di proprietà fisiche dell'acido metacrilico osservate dai diversi sperimentatori.

Laboratorio chimico del R. Istituto Tecnico di Alessandria, luglio 1889.

Sull'Alcannina:

nota di G. CARNELUTTI ed R. NASINI

La sostanza colorante contenuta nella radice della Anchusa tintoria fu estratta per la prima volta da John (Chem. Schrift. 4. s. 84) che la chiamò pseudoalcannina. Più tardi la studiò Pelletier (Ann. de Chimie et de Phys. t. 41, p. 191), ed avendo riscontrato nella medesima delle proprietà acide, le dette il nome di acido ancusico e ne fece l'analisi. Bolley e Wydler nel 1847 (Ann. der Chem. und Ph. 62, 141) ne fecero uno studio più esteso modificando i metodi di estrazione e rettificando alcune delle osservazioni di Pelletier; essi attribuirono all'alcannina o ancusina, come la chiamarono in seguito, alle loro analisi, una formula differente da quella data da Pelletier.

L'alcannina impiegata nelle nostre ricerche proviene dalla fabbrica di Trommsdorff ed è estratta dalla radice di alcanna mediante

la ligroina: si presenta sotto l'aspetto di una sostanza rosso porpora, semiliquida, solubile parzialmente nella potassa caustica con intensa colorazione bleu.

Per la depurazione abbiamo tenuto il seguente procedimento: si tratta il prodotto commerciale con soluzione debole di potassa caustica e si filtra la soluzione per tela. Rimane sul filtro una sostanza bruna, di apparenza quasi terrosa, mentre il filtrato passa limpido ed intensamente colorato in bleu; si agita il filtrato con etere il quale si tinge in rosso vinoso, si separa dall'etere lo strato acquoso e vi si fa passare a traverso una corrente di acido carbonico, si deposita un precipitato fioccoso, di colore rosso bruno, il quale venne posto su di un filtro e lavato con acqua. L'acqua di lavaggio passa da principio colorata in rosso cipolla; poi invece quasi incolora. Il trattamento su esposto, cioè: soluzione nella potassa caustica, agitazione con etere, precipitazione con acido carbonico e lavaggio con acqua sino a che questa passa incolora, fu ripetuto. Dalle acque di lavaggio l'acido cloridrico precipita un'altra materia acida, colorata in rosso, solubile nell'alcool, la quale nei preparati di Pelletier e di Bolley e Wydler come anche in quello di Lepage (Jour. pr. Chem. 107, p. 47) il quale ultimo precipitava direttamente con acido cloridrico la soluzione alcalina, rimaneva mescolata all'alcannina.

Pelletier osserva che le combinazioni dell'acido ancusico coi metalli alcalini e terrosi sono un poco solubili nell'etere. A noi sembra invece che la colorazione che piglia l'etere agitando la soluzione potassica dell'alcannina gregia, sia dovuta ad un' altra sostanza colorante contenuta nella medesima. Difatti nei successivi trattamenti l'etere si colora sempre meno e per evaporazione si ottiene una sostanza priva dei caratteri dell'alcannina e dei suoi sali.

Il precipitato ottenuto coll'acido carbonico viene seccato nel vuoto e quindi estratto con etere onde liberarlo dalle piccole quantità di sostanze inorganiche che contiene.

Svaporando l'etere rimane l'alcannina sotto forma di una massa rosso-bruna, con riflessi metallici, di frattura concoide, che rammollisce ad una temperatura inferiore a 100° senza avere però un punto di fusione esatto. Essa è solubile nell'etere assoluto, nel cloroformio e nell'acido acetico glaciale; meno nell'alcool. La soluzione alcoolica non si altera anche dopo prolungata ebollizione ed esposizione alla luce. All'analisi dette i seguenti risultati:

I. Sost. 0,1985 dette CO_2 = 0,5072; H_2O = 0,1000
II. » 0,3115 » CO_2 = 0,7924; H_2O = 0,1601
III. » 0,3288 » CO_2 = 0,8261; H_2O = 0,1630

che corrispondono %

	I	II	III	Teoria per $C_{15}H_{14}O_4$
C =	69,67	69,38	69,58	69,72
H =	5,59	5,68	5,59	5,42
O =	24,74	24,94	24,83	24,86
	100,00	100,00	100,00	100,00

Le due prime analisi furono fatte sopra sostanza della medesima preparazione; la terza sopra sostanza di preparazione diversa.

Le nostre analisi differiscono fortemente da quelle di Pelletier e di Bolley e Wydler i quali trovarono:

	Pelletier	Bolley e Wydler media
C =	71,78	71,33
H =	6,826	7,00
O =	21,996	21,67
	100,00	100,00

e diedero all'alcannina il primo la formola $C_{17}H_{10}O_4$, i secondi $C_{35}H_{20}O_8$.

Nella soluzione alcoolica di alcannina una soluzione ammoniacale di cloruro di bario, oppure una soluzione di barite caustica, forma un precipitato di un bel colore bleu. Questo precipitato stabilissimo è insolubile nell' acqua ed alcun poco solubile nell' alcool. Si determinò il bario in due preparati di differente preparazione:

I Sostanza = 0,17 dette $BaSO_4$ = 0,0500
II » = 0,3198 » » = 0,0926

che corrisponde %

I	II
17,05	17,01

Due atomi di bario per cinque molecole di alcannina richiederebbero % 17,56 di Ba. Avendo supposto che nel precipitato fosse contenuta dall'alcannina libera meccanicamente trascinata, si lavò

con alcool e con etere senza che questi estraessero niente, mentre la lacca di piombo che ha composizione variabile sottoposta allo stesso trattamento si scompone completamente.

Il cloruro di acetile, il cloruro di benzoile pure non agiscono affatto sull'alcannina. Difatti la più gran parte della sostanza rimane intatta se la si fa bollire per qualche tempo coi suddetti reattivi. Se invece si fa bollire per un paio d'ore l'alcannina con un eccesso di anidride acetica e acetato sodico fuso in un pallone connesso con un refrigerante a recadere il liquido prende una colorazione bruna: si separa al fondo una sostanza, polverulenta la quale viene lavata con acqua e con etere, che scioglie una resina bruna. Il residuo, poco solubile nell'etere, si scioglie nell'acido acetico glaciale a caldo, dal quale per raffreddamento si separa in granuli colorati in giallo scuro che hanno apparenza cristallina al microscopio. La parte rimasta in soluzione nell'acido acetico si separa per l'aggiunta di acqua. Si fece l'analisi di un preparato ripetutamente cristallizzato:

Sostanza 0,3225 diede CO_2 = 0,1618; H_2O=0,1613;

ciò corrisponde %

		teoria per $C_{19}H_{28}O_6$
C =	66,51	66,66
H =	5,80	5,26

In un'altra porzione si determinarono gli acetili col metodo di H. Schiff. Gr. 0,8937 di acetilcomposto richiesero 5,22 cc. di potassa caustica normale ciò che equivale

C_2H_3O %	Teoria per $C_{15}H_{12}O_4\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right.$
26,55	25,14

Risulta da ambedue le analisi che entrarono due gruppi acetilici nell'alcannina.

Il bromo sembra che non intacchi affatto, nemmeno alla temperatura di ebollizione, l'accannina sciolta nell'acido acetico glaciale o nel cloroformio. Una soluzione potassica di alcannina invece è completamente ossidata dal bromo formandosi acido ossalico e succinico (1).

(1) Nell'azione del bromo sull'alcannina sciolta nella potassa si formò una sostanza cristallina le di cui proprietà ci fecero sospettare che

Il bromo invece reagisce energicamente sull'alcannina secca: i prodotti che se ne ottengono si stanno studiando.

L'acido nitrico, tanto concentrato che diluito, ossida l'alcannina con produzione di acido ossalico e succinico: contemporaneamente si forma una piccola quantità di una materia rossa non ancora bene definita. Anche il prodotto acetilico non dette migliori risultati nell'ossidazione coll'acido nitrico.

L'idrogeno nascente scolora l'alcannina tanto in soluzione acida che alcalina: il prodotto di riduzione per l'aggiunta di una base o di un acido precipita in fiocchi bianchi, i quali però si colorano immediatamente al contatto dell'ossigeno atmosferico.

L'accannina riscaldata con un eccesso di polvere di zinco si trasforma completamente in prodotti gassosi ed in vapori bianchi incondensabili. Riducendo invece l'alcannina coll'acido jodidrico e sottoponendo il prodotto di riduzione resinoso alla distillazione colla polvere di zinco si ottiene un distillato liquido che stiamo preparando in quantità maggiore.

Dalle analisi su esposte risulta che l'alcannina avrebbe un atomo di ossigeno di meno della santalina secondo la formola data da Weyermann e Haeffely $C_{15}H_{14}O_5$ (Ann. d. Chem. und Pharmacie. LXXIV, pag. 226). Avrebbe invece CH_2 in più stando alla formula attribuitale da Weydel $C_{14}H_{12}O_4$ (Ber. d. deutsh. chem. Geselsc. II, 587). Le due sostanze del resto si rassomigliano sotto molti rapporti nel loro comportamento coi reattivi. Abbiamo anche osservato che la santalina è precipitata dalle sue soluzioni alcaline dall'acido carbonico.

Noi continuiamo lo studio di queste due materie coloranti.

Roma. Istituto Chimico, luglio 1880.

---

fosse dovuta ad un'impurezza del bromo. Difatti trattato il bromo solo con potassa caustica si ebbe questa sostanza cristallizzata che fu riconosciuta per tetrabromuro di carbonio formatosi evidentemente per l'azione della potassa e bromo sul bromoformio contenuto nel bromo commerciale.

Sopra l'etilnaftalina.

nota di G. CARNELUTTI

In alcune ricerche fatte assieme al prof. CANNIZZARO sui derivati della santonina si ottenne un idrocarburo della composizione dell'etilnaftalina; onde poter paragonare queste due sostanze, ed in caso riconoscerne l'identità, io dovetti prepararmi una certa quantità di etilnaftalina sintetica.

Quest'ultima è stata ottenuta per la prima volta da Fittig e Remsen (Annalen der Chemie und Pharmacie, tom. 79 Pag. 118) per l'azione del sodio metallico sul miscuglio di α monobromonaftalina e di bromuro di etile; più tardi Ciamician dice di averla avuta fra i prodotti di distillazione della resina Elemi sulla polvere di zinco (Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XI. p. 1345). Il metodo da me seguito per la preparazione è, con alcune modificazioni, quello indicato da Fittig e Remsen. Circa 30 grammi di monobromonaftalina si misero con un eccesso di bromuro di etile e di etere, il tutto perfettamente secco, in un pallone connesso ad un refrigerante a riflusso e sotto la pressione d'una colonna di mercurio di circa un metro, con il doppio del necessario di sodio metallico tagliato in lamine sottili. La reazione comincia dopo qualche tempo a freddo: più tardi si aiuta scaldando a bagno maria, ed è terminata dopo circa 24 ore. Il liquido filtrato, dal quale si è levato l'eccesso di bromuro d'etile e l'etere è sottoposto alla distillazione frazionata, onde separarne le più grosse quantità di naftalina rigenerata e di bromonaftalina rimasta inalterata. La purificazione ora della porzione che passa fra i 250-275° offre le più grandi difficoltà, tanto per levarne le ultime tracce del prodotto bromurato quanto per separarla completamete da quelle della naftalina, che vi rimane disciolta. Onde togliere totalmente il bromo, si fa bollire il liquido per parecchie ore in un apparecchio a ricadere sul sodio metallico, fino a che questo, anche dopo prolungato riscaldamento rimane nel liquido allo stato di globuli fusi a superficie metallica, quindi si ridistilla. Piu difficile è il separare le ultime tracce della naftalina, Fittig e Remsen indicano come sufficiente il raffreddare il liquido in un miscuglio di sale e neve; la naftalina si separerebbe per cristallizzazione ed il liquido filtrato non ne conterebbe più tracce. Io invece ho riconosciuto che una

piccola quantità di naftalina vi rimane sempre. Difatto distillando il liquido sotto debole pressione, si vede che colle prime goccie passa sempre della naftalina che cristallizza nel recipiente. Onde levare anche quest'ultima parte si dovette procedere nel modo seguente: si mise il liquido in un palloncino di Erlenmeier a lungo collo con due rigonfiamenti che servono da deflemmatori; si connesse con un recipiente per raccogliere il distillato e si fece il vuoto, con una tromba a mercurio, fino alla pressione di 7-8 millimetri di mercurio. Riscaldando ora il palloncino a bagno maria e tenendo immerso tutto il collo nel vapor d'acqua, non passa che quasi esclusivamente la naftalina, che va a condensarsi nel tubo raffreddato del recipiente. Quando si vede che dinaftalina non ne passa più, si diminuisce ancora la pressione fino a 3-4 millimetri: allora comincia a distillare anche l'etilnaftalina, della quale si raccolgono le prime goccie per maggior sicurezza. Quindi si cambia il recipiente e si distilla tutto il resto del liquido che ora è privo, almeno per quanto è possibile, di naftalina. Il rendimento di sostanza pura è ancora molto al di sotto di quello indicato di Fittig e Remsen, che ebbero da 15 a 20 grammi di etilnaftalina per 100 grammi di bromonaftalina: da circa 300 grammi di quest'ultima non potei averne che circa 15 di etilnaftalina pura.

L'etilnaftalina è un liquido incoloro molto rifrangente la luce, del quale non si potè avere un punto di ebollizione esatto a pressione ordinaria, perchè si scompone in parte, colorandosi e rimanendo un residuo vischioso, mentre distilla inalterato a 100° sotto una pressione di 3-4 millimetri. Per determinare però approssimativamente il punto di ebollizione, si usò un palloncino di Berthelot con un termometro totalmente immerso nel vapore: la maggior parte del liquido passò fra 255,5-259° essendo la pressione barometrica di 757,7 millimetri.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

I. gr. 0,3154 di sostanza diedero gr.1,0668 di CO_2 e gr. 0,2206 di H_2O.

II. gr. 0,3065 di sostanza diedero gr. 1,0346 di CO_2 e gr. 0,2125 di H_2O, il che corrisponde per cento:

	I.	II.	teoria per $C_{10}H_7C_2H_5$
H	7,77	7,84	7,69
C	92,21	92,06	92,31

Si determinò la densità di vapore coll'ultimo metodo di Mayer, riscaldando a circa 330° in una lega metallica:

Gr.0,1100 di sostanza diedero 16,7 cmc. di aria spostata t=11,7°,B=761.

d = 77,27 in rapporto all'idrogeno. Teoria 78,
d = 5,35 in rapporto all'aria Teoria 5,41.

La densità dell'etilnaftalina liquida fu trovata = 1,0204 a 0° paragonata all'acqua a 0°, ed = 1,0123 a 11,9° paragonata all'acqua a 0°.

Se si aggiunge alla soluzione alcoolica concentrata dell'etilnaftalina una soluzione alcoolica di acido picrico, si vede dopo qualche tempo formarsi nel liquido dei lunghi aghi setacei di color giallo cetrino, somigliantissimi a quelli del picrato di naftalina: dopo qualche tempo il tutto si rapprende in massa. Il *picrato di etilnaftalina* così ottenuto e convenientemente purificato fonde a 98°.

Per l'azione del bromo sull'etilnaftalina, Fittig e Remsen non ebbero che dei prodotti vischiosi non purificabili. Tenendo raffreddata l'etilnaftalina col miscuglio di neve e sale, e versandovi sopra del bromo in grande eccesso, si ha un grande sviluppo di acido bromidrico; levato dopo circa 24 ore l'eccesso di bromo, evitando il riscaldamento, si ha un residuo vischioso, il quale per l'aggiunta dell'etere diventa una massa cristallina. Per cristallizzazione poi dall'etere lo si può aver puro: esso è piuttosto solubile nel cloroformio, poco nell'etere e fonde a 127°; all'analisi dimostrò d'essere *tribromoetilnaftalina*.

Gr. 0,3790 di sostanza diedero gr. 0,5339 di AgBr cioè 60,98 % di bromo $C_{12}H_9Br_3$ richiede 60,91 % di Br.

Essendo questi due caratteri, del picrato cioè e del tribromoderivato, sufficienti per distinguere l'idrocarburo ottenuto dalla santonina, dalla etilnaftalina sintetica, non mi occupai più oltre dello studio di quest'ultima.

Istituto chimico dell'Università di Roma.

C. SCHIAPPARELLI e G. PERONI — Di alcuni nuovi componenti dell'urina umana normale.

Si sa che il litio cesio e rubidio sono quasi sempre associati ai metalli alcalini, e che in alcuni minerali, nelle ossa e nelle piante è costante l'associazione del cerio, lantanio e didimio al calcio.

La vita animale, compiendosi in condizioni ben diverse da quelle in

cui si svolge la vita vegetale, gli autori si proposero di studiare se nei prodotti elaborati sotto l'influenza della vita animale si trovino, accanto ai metalli alcalini ed al calcio, gli altri metalli di cui sopra è parola.

Come materiale di esperimento gli autori si servirono per ora della urina umana normale, e ne esaminarono in totale Kg. 600, della quale un terzo apparteneva a giovani studenti che si nutrivano con vitto per la massima parte di origine animale, e il rimanente apparteneva a vecchi sani che si nutrivano con vitto molto vegetale.

Gli autori evaporarono a secco tutta l'urina, calcinarono il residuo carbonoso in muffole in modo da bruciare la maggior parte del carbone, trattarono con acqua bollente onde sciogliere i cloruri, solfati, fosfati alcalini, ecc.... ed ottennero un residuo insolubile, nero (Kg. 2,787) che potè essere completamente incenerito e servì alla ricerca dei metalli del gruppo della cerite.

La soluzione acquosa fu svaporata, il residuo (Kg. 3,875) trattato con alcool acidulato, l'estratto alcoolico svaporato nuovamente, il residuo ripreso con poca acqua, e la soluzione trattata con cloruro di platino il quale precipita il potassio, cesio e rubidio, mentre restano disciolti litio e sodio.

Nel precipitato dal quale con acqua bollente eliminarono le più gran parte del cloroplatinato potassico, per mezzo dello spettroscopio costatarono il rubidio e il cesio molto distintamente e nel liquido costatarono il litio, però in minor quantità. È questa la prima volta che tali metalli si riscontrano nell'urina normale.

La parte insolubile nell'acqua bollente che poi fu calcinata completamente e destinata alla ricerca dei metalli del gruppo del cerio fu trattata col metodo di Cossa col quale fu costatata la presenza del cerio, lantanio e didimio.

In quanto alla ricerca del manganese, coi reattivi ordinarii (biossido di piombo ed acido nitrico, fusione con carbonato sodico e nitrato potassico) non ebbero che una *leggera* reazione.

Gli autori hanno anche ricercato il rame, ed hanno trovato che nel residuo, dovuto a 600 Chg., non si conteneva che gr. 0,001 di ossido di rame. Tenendo presente, dicono gli autori che del rame nella ricerca si sarebbe potuto guadagnare, per l'uso delle lampade come dice Lossen, e non perdere; e che la quantità rinvenutane è molto piccola, conchiudono: che il rame non sia componente normale della urina normale o ve lo si riscontri solo in quantità infinitesimali.

Esso pertanto, che pur giornalmente si introduce nell'organismo insieme con gli alimenti, viene probabilmente eliminato per le vie intestinali.

Conchiudono gli A. che ammettendo il principio, che le recenti scoperte hanno provato, che le parti cioè costituenti delle ceneri animali non hanno un origine accidentale, ma ognuno rappresenta un materiale che altre volte entrava a far parte della normale composizione del corpo animale, si sarebbe condotti a credere che i metalli da loro rinvenuti nell'urina esaminata entrino a far parte della normale costituzione dell'organismo umano.

Fanno finalmente alcune considerazioni sulle funzioni fisiologiche

che i metalli da loro rinvenuti possono esercitare sull'organismo, pur ammettendo che la scienza, su questo punto, più che bambina è embrionale.

Si riserbano la continuazione dello studio sulla diffusione del litio, cesio, rubidio, e dei metalli della cerite, negli altri elementi dell' umano organismo.

C. Colosso

SOMMARIO DI GIORNALI.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft

t. XII, 1879, dal N. 6 al N. 8.

132. **L. Barth e J. Schreder** — *Sull'ossidazione della resorcina in floroglucina,* p. 503.

La resorcina fusa con la soda si comporta come il fenol. Si forma floroglucina (70 % della resorcina impiegata) pirocatechina (2 a 3 %), ed inoltre un corpo cristallino, che dà reazione azzurra poco intensa con percloruro di ferro, e che non si fonde sino a 250°; esso ha per formola $C_{12}H_{10}O_4+2H_2O$, e dà difenile per la distillazione sullo zinco Esso è un tetraossidifenile, e si trova anche tra i prodotti di ossidazione del fenol con la soda.

133. **J. Schiel** — *Formazione dell'ozono per mezzo di idrocarburi,* p. 507.

134. **J. Schiel** — *Sulla fermentazione,* p. 508.

135. **B. Aronheim** — *Azione dell'acido nitroso sul cloruro di stannofenile,* p. 509.

L'autore aveva mostrato (Gazz. chim. t. IX, p. 221) che le combinazioni stannodifeniliche, sono facilmente trasformate, per l'azione dell'amalgama di sodio o dell'ammoniaca, in derivati stannotrifenilici; l'acido nitroso si comporta egualmente, difatti aggiungendo una molecola di nitrito di sodio in soluzione ad una molecola di cloruro di stannodifenile sciolto nell'acido acetico, ed aggiungendo acqua dopo qualche tempo, si forma un precipitato gelatinoso che contiene il cloruro di stannotrifenile; la soluzione acetica contiene nitrosobenzina e cloruro stannico. Le reazioni che hanno luogo sono le seguenti:

$$1^\circ \quad 3Sn(C_6H_5)_2Cl_2 = 2Sn(C_6H_5)_3Cl + SnCl_4$$
$$2^\circ \quad Sn(C_6H_5)_2Cl_2 + N_2O_3 = 2C_6H_5.NO + SnOCl_2$$

136. **J. Konigsberg-Weisberg** — *Sull'azione del cloro gassoso sugli idrati di bario e di stronzio;* (2ª *comunicazione*), p. 511.

L'azione del cloro gassoso sull'idrato di stronzio è perfettamente la stessa che sull'idrato di bario (Gazz. ch. t. X, p. 172), e la reazione finale può quindi rappresentarsi coll'equazione :

$$6(SrO_2H_2 + 8H_2O) + 12Cl = Sr(ClO_3)_2 + 5SrCl_2 6H_2O + 24H_2O$$

137. **Max Gruber** — *Azione dell'anidride nitrosa sull'acido protocatechico*, p. 514.

Facendo agire l'anidride nitrosa sopra una soluzione eterea di acido protocatechico raffreddata a 0° si ha una colorazione rossa e si sviluppa biossido di azoto e anidride carbonica. Agitando poi con acqua, questa si colora in rosso porpora, e la soluzione trattata con Na_2CO_3, prima ancora della neutralizzazione, lascia depositare il sale sodico $C_4H_3Na_2O_7 + 3H_2O$ di un acido il quale non si può mettere in libertà senza che si decomponga, e che è l'acido carbossitartronico :

$$OH.C\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$$

come si deduce dall'analisi del sale sodico e dalla decomposizione di esso in tartronato di sodio ed anidride carbonica.

Finita la neutralizzazione del liquido sopradetto con carbonato sodico, si depositano delle pagliette leggiere che sono costituite dal sale sodico del diossidinitrochinone $C_6Na_2N_2O_8 + 2H_2O$; il liquido filtrato contiene ancora dell'acido ossalico.

La soluzione eterea, dopo il trattamento con acqua, contiene acido picrico, dinitrofenol (f. a 114°) ed una sostanza in cristallini giallastri, che è un acido nitrossibenzoico, fusibile a 178°, diverso da quelli sin'ora conosciuti, eccetto forse dall'acido nitrossidracilico descritto da Griess come fusibile a 185°.

138. **C. Wurster** — *Sui derivati metilici della parafenilendiamina*, p. 522.

L'autore ha modificato leggermente l'antico processo di preparazione della dimetilparafenilendiamina, che consisteva nella riduzione della nitrosodimetilanilina.

La dimetilparafenilendiamina si fonde a 41° e bolle a 257°; scaldata con acido acetico dà il derivato acetilico $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH(C_2H_3O)\end{cases}$ fusibile a 130°, e bollente con leggera decomposizione a 355°.

La tetrametilparafenilendiamina, ottenuta da Hofmann nel 1863, si combina con ioduro di metile per formare il composto $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_3J\\N(CH_3)_2\end{cases}$ che non si fonde ancora a 270°. La base tetrametilata si prepara nel miglior modo scaldando in tubi chiusi un miscuglio di dimetilparafenilendiamina, alcool metilico ed acido cloridrico, scomponendo il prodotto colla soda: è in pagliette incolore e giallastre, si fonde a 51° e bolle senza de-

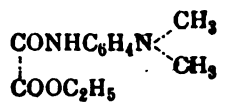
composizione a 260°. I suoi sali sono solubilissimi, ed il cloroplatinato si scioglie nell'acqua con colorazione violetta.

139. **C. Wurster** — *Sulla nitrodimetilanilina*, p. 528.

Schraube (Gazz. ch. t. V, p. 262) dall'ossidazione della nitrosodimetilanilina ottenne la nitrodimetilanilina fusibile a 169°, e poi ha indicato 160°; Weber (Gazz. chim. t. V, p. 315) nitrando direttamente la dimetilanilina ottenne un mononitroderivato fusibile a 162-163°. L'autore avendo ripreso questo studio ha trovato che queste due nitrodimetilaniline sono identiche; quello ottenute dalla nitrosodimetilanilina si fonde a 159-160°, e quella preparata col metodo di Weber a 162°; quest'ultima dà per riduzione dimetilparafenilendiamina identica a quella ottenuta dalla nitrosodimetilanilina.

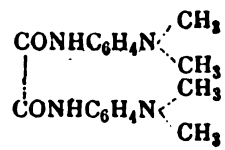
140. **B. Senftner** — *Sull'azione dell'etere etilossalico sulla dimetilparafenilendiamina*, p. 530.

Scaldando molecole eguali di etere ossalico e dimetilparafenilendiamina l'autore ha ottenuto l'etere dell' acido dimetilparafenilendiaminossammico:



che cristallizza dall'alcool bollente in pagliette o corti aghi di color giallo di zolfo fusibile a 117°. L'acido libero è solubile nell'acqua e si fonde a 192°. L'amide si fonde a 257-259°.

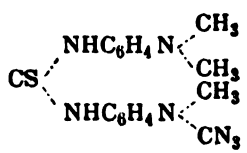
Insieme all'etere sopra descritto si forma pure nella reazione di paraamidodimetilfen lenossamide:



che è una polvere gialla cristallina che a 270° non è ancora fusa.

141. **A. Baur** — *Sulla solfourea della dimetilparafenilendiamina*, p. 533.

L'autore l'ha preparato per l'azione del solfuro di carbonio sulla dimetilparafenilendiamina sciolta nell'alcool; si fonde a 186°,5, ed è insolubile nell'acqua, solubilissima negli acidi diluiti, poca solubile nell' alcool freddo, più nel bollente; la sua formola corrisponde a



I suoi sali sono molto solubili. Scaldata con anidride acetica dà un acetilderivato fusibile a 71°.

142. **F. Binder** — *Sulle uree della dimetilparafenilendiamina*, p. 535.

Facendo agire 1 p. d'urea su 4 p. di dimetilparafenilendiamina si ottiene la diurea:

$$CO\begin{cases}NHC_6H_4N(CH_3)_2\\NHC_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$$

che si fonde con decomposizione a 262° ed è insolubile nell'acqua ma facilmente solubile nell'acetone bollente.

La monodimetilparafenilendiaminaurea:

$$CO\begin{cases}NHC_6H_4N(CH_3)_2\\NH_2\end{cases}$$

si ottiene mescolando insieme quantità teoretiche del solfato della diurea e di cianato potassico, si fonde a 179° ed è difficilmente solubile in acqua fredda; ma facilmente alla bollente.

143. **E. Anschütz e L. P. Kinnicutt** — *Sull' acido fenilglicerinico o sticerinico*, p. 537.

144. **H. Brunner** — *Sull'acido desossalico e la sua decomposizione in acido tartronico*, p. 542.

Secondo l'autore la formola dell' acido desossalico è $C_6H_8O_9$ e non $C_5H_6O_8$ come aveva ammesso Löwig; l'autore è arrivato a preparare un sale d'argento contenente soltanto 3 atomi di metallo e non 4 come aveva detto prima; in generale nella preparazione dei derivati di quest' acido s'incontrano molte difficoltà.

Nell'azione dell'amalgama di sodio sull'etere ossalico si formano due eteri desossalici isomeri, l'uno cristallizzato, l'altro sciropposo.

L'acido desossalico si scompone col vapor d'acqua in acidi racemico e gliossilico:

$$C_6H_8O_9=C_4H_6O_6+C_2H_2O_3$$

Se si aggiunge acido acetico al suo sale potassico si ha l'acido $C_5H_6O_8$ descritto da Löwig e che poi si decompone in acidi racemico e carbonico; si deve quindi continuare a chiamarlo col nome di acido racemocarbonico.

Per l'azione del cloruro d' acetile nell' etere desossalico si forma il derivato $C_6H_3O_9(C_2H_3O)_2(C_2H_5)_3$.

L'acido α-desossalico (corrispondente all'etere cristallizzato) sarebbe dunque tribasico e pentaatomico.

L'etere cristallizzato, trattato con NH_3 dà un composto $C_6H_{12}N_4O_5+H_2O$ che ha reazione acida.

L'etere desossalico sciropposo abbandona col tempo cristalli di acido tartronico.

Pei dettagli rimandiamo alla memoria originale.

145. **L. F. Nilson** — *Sull'itterbina*, p. 550.

146. **F. L. Nilson** — *Sullo scandio, nuovo metallo terroso*, p. 554.

L'autore lo ha trovato, per mezzo dell'analisi spettrale nella gadolinite. La sua terra è bianca, e la soluzione nitrica è completamente precipitata dall'acido ossalico; forma un solfato che, come i solfati dei metalli della godolinite e della cerite resiste alle temperature elevate.

Il peso atomico dello scandio deve essere minore di 90, calcolata per l'ossido ScO. L'autore però fa alcune considerazioni che lo condurrebbero ad ammettere per l' ossido la formola ScO_2, e quindi il posto del metallo sarebbe tra lo stagno e il torio, con un peso atomico di circa 170, il quale riempirebbe la lacuna che esiste tra i pesi atomici 118-234 di questi due elementi.

147. **H. Precht** — *I costituenti dei gas combustibili nelle miniere presso Stassfurt*, p. 557.

148. **H. Schröder** — *Densità di composti organici solidi*, p. 561.

Il metodo adoperato è descritto negli Annali di Poggendorf, V. 106 p. 226; in questa memoria non ci sono che i risultati ottenuti ed alcune considerazioni sulla densità in rapporto alla composizione dei corpi.

149. **J. M. Stillman** — *Sulla Bernadinite, minerale resinoso di San Bernardino, California*, p. 567.

150. **A. Lieben e S. Zeisel** — *Sull'aldeide crotonica e i suoi omologhi*, p. 570.

Sottomettendo l'aldeide propionica all' azione disidratante della soluzione di acetato sodico gli autori hanno ottenuto il prodotto di condensazione $C_6H_{10}O$, come un liquido bollente a 137°; assorbe due atomi di bromo, e si combina anche col bisolfito sodico.

Da un miscuglio di aldeide propionica e acetica hanno ottenuto un corpo che credono essere C_5H_8O.

Per l'azione dell'idrogeno nascente tanto sull' aldeide crotonica che sulla $C_6H_{10}O$ si ottiene un miscuglio di un alcool saturo ed uno non saturo, quello saturo proveniente dall'aldeide crotonica è alcool butilico normale.

Gli autori continuano questo studio.

151 **C. Graebe** — *Sull'acido alizarinsolforico*, p. 571.

Quando nella preparazione dell'alizarina si tratta la massa fusa con HCl, resta disciolto il nuovo acido il quale si separa allo stato di sale di sodio $C_{14}H_7O_4.SO_3Na+H_2O$ quando alla soluzione concentrata si aggiunge cloruro di sodio.

Questo sale sodico, per riscaldamento allo stato secco dà alizarina; fuso cogli alcali non dà alizarina che in determinate condizioni; scaldato a 200° con acqua o acido cloridrico diluito, o a 200-220° con acido solforico concentrato, dà alizarina; per l'ossidazione con acido nitrico, acido ftalico; d' onde si conclude che il resto solfonico e i due ossidrili sono nello stesso nucleo.

Quest'acido è identico con quello preparato dall'autore e Liebermann direttamente dall'alizarina e studiato in seguito da v. Perger. Esso si riscontra soltanto come prodotto accessorio nell'antico metodo di fabbricazione dell'alizarina quando si preparava cioè l'acido antrachinonsolforico per mezzo dell'acido solforico ordinario e riscaldando a temperatura piuttosto elevata; impiegando, come si fa oggi, acido solforico fumante e scaldando meno, non si ottiene quel prodotto secondario.

L' autore crede che l' acido antrachinondisolfòrico cambi un solo SO_3H contro l'ossidrile, e poi questo prodotto si ossidi formando l'acido sopra descritto nel modo seguente:

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_2.(SO_3H)_2 \quad C_6H_4(CO)_2C_6H_2{}^{OH}_{SO_3H} \quad C_6H_4(CO)_2C_6H^{(OH)_2}_{SO_3H}$$

152. **A. Bernthsen e H. Klinger** — *Sui composti sulfinici delle solfourea*, p. 574.

Quando i prodotti di addizione della solfurea e ioduri alcoolici si trattano con ossido di argento, si hanno dei prodotti molto istabili dei quali gli autori non hanno potuto nemmeno stabilire la formola. Dalla solfourea e cloruro di benzile si ottiene invece una combinazione $CSN_2H_4.C_7H_7Cl$ fusibile a 166-168°, cristallizzabile dall'acqua in piccoli aghi, la quale con soda o ammoniaca dà la base libera, consistente in piccoli aghi, pochissimo solubili nell'acqua; per il riscaldamento, anche in soluzione acquosa o benzinica, si decompone; la sua analisi conduce alla formola $C_8H_{10}N_2S$.

A 71-72° si fonde docomponendosi tosto in benzilmercaptano e diciandiamide:

$$2C_8H_{10}N_2S = C_2H_4N_4 + 2C_6H_5CH_2SH$$

153 **J. W. Brühl** – *Purificazione del mercurio*, p. 576.

Lothar Meyer aveva detto (Gaz. Chim. t. X p. 174) che il suo apparecchio per purificare il mercurio colla soluzione di cloruro ferrico, potrebbe anche adoperarsi pel miscuglio ossidante cromico col metodo dell'autore (Gazz. Chim. t. X. p. 56). L'autore dice che ci sarebbe troppo perdita e che conviene quindi operare come egli avea indicato.

154. **J. Piccard** — *Sui derivati della cantaridina e i loro rapporti colla serie orto*, p. 577.

L'autore credendo che la trasformazione della cantaridina nell'isomero acido cantarico per mezzo di acido iodidrico, sia dovuta a qualche prodotto iodurato intermediario, ha cercato di isolare quest' ultimo; difatti ha potuto separare un composto della formola $C_{10}H_{12}J_2O_3$ fusibile a 131°, proveniente dalla sostituzione di J_2 a O nella cantaridina.

Quando questo composto si scalda con soluzione di potassa, si forma cantarene C_8H_{12} bollente a 134°, molto più puro di quello che si ottiene colle altre vie. Il cantarene è diidruro di ortoxilene, poiche per l'ossidazione con acido nitrico dà acido ortotoluico ed acido ftalico.

Se la cantaridina si scalda con pentasolfuro di fosforo dà ortoxilene chimicamente puro.

155. **W. Lenz** — *Sull'acido fluorobenzolsulfonico e sulla temperatura di fusione di composti benzolsulfonici sostituiti*, p. 580.

L'autore a causa dei prodotti secondari che si formano, non ha potuto preparare l' acido parafluorobenzolsolfonico; ma ha ottenuto il cloruro $C_6H_4{}^{1}F{}^{4}SO_2Cl$ fusibile a 36°, e l'amide fusibile a 123°.

Poi fa alcune considerazioni sui punti di fusione di composti benzolsulfonici sostituiti.

156. **E. Schunck e H. Roemer** — *Sull' α e β nitroalizarina e β amidoalizarina*, p. 583.

Si conoscono due mononitralizarine, l'una ottenuta da Perkin nitrando la diacetilalizarina, l'altra da Rosenstiehl facendo agire l'acido azotoso sull'alizarina.

Gli autori la preparano facendo agire l' acido nitrico sull' alizarina alla quale si aggiunge dell'acido acetico così preparata ha per formola $C_{14}H_7O_4(NO_2)$ e si fonde a 244°; essa è identica con quella di Rosenstiehl.

È diversa invece da quella di Perkin la quale si fonde a 194-196° e che indicano con α, designando con β quella fusibile a 244°. La diacetil-β-nitroalizarina si fonde a 248°.

Riducendo la β-nitroalizarina con solfuro ammonico, si ottiene l'amidoderivato, fusibile al di là di 300°, sublimabile in aghi rossi; per le sue proprietà si distingue nettamente dall'α-amidoalizarina di Perkin.

157. **C. Liebermann e O. Hörmann** — *Sull'antrol*, p. 589.

Arrestando dopo poco tempo (1/2 ora) l'azione dell'HI e fosforo sull'antrachinonsulfonato sodico, si ottiene, invece dell'acido solfoconiugato del diidruro di antracene, l'acido antracensulfonico (Gazz. ch. t. X, p. 55); questo fuso con la potassa ad elevata temperatura dà l'antrol il quale cristallizza dall'alcool o dall'acetone in lamine incolore.

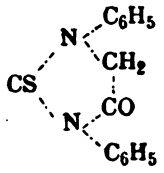
L'acetantrol si fonde a 198°, e l'etilantrol a 139-140°; il primo ossidato dà acetilmonossiantrachinone fusibile a 159°.

L'antrol sopra descritto è diverso da quello α e β di Lincke, e non potendo, secondo tutte le probabilità, esistere 3 antrol differenti, l'autore consiglia un nuovo studio dei prodotti di Lincke.

158. **A. Koch** — *Sulle materie coloranti solforate ottenute dalla dimetilfenilendiamina*, p. 592.

159. **A. Lange** — *Sulla difenilsolfoidantoina*, p. 595.

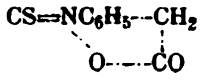
Trattando la difenilsolfurea con l'acido monocloroacetico in soluzione alcoolica l'autore ha preparato la difenilsolfoidantoina della formola:



Si fonde a 176°, e forma cogli acidi delle soluzioni dalle quali poi è riprecipitata dall'acqua; il cloroplatinato $(C_{15}H_{12}SN_2O,HCl)_2PtCl_4+3H_2O$ è in aghi brillanti che l'acqua fredda già decompone.

Facendo agire un sale alcalino dell' acido monocloracetico sulla difenilsolfurea, il prodotto principale della reazione è la difenilsolfoidantoina e nelle acque madri si trovano piccole quantità di acido difenilsolfoidantoico.

Scaldando la difenilsolfoidantoina con l'acido cloridrico si ottiene cloridrato di anilina e un corpo $C_9H_7NSO_2$ che l'autore crede essere il derivato fenilico dell'olio di senape acetico preparato da Volhard $\begin{matrix} CH_2 \cdots N{=}CS \\ | \\ CO \cdots OH \end{matrix}$; egli però crede che abbia piuttosto la formola anidridica

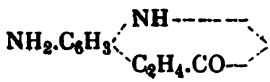


che si propone di verificare.

160. **S. Gabriel e J. Zimmermann** — *Sull'acido dinitroidrocinnamico e i suoi derivati*, p. 600.

Nitrando l'acido idrocinnamico *a caldo* gli autori hanno ottenuto l'acido dinitroidrocinnamico che si fonde a 126°,5; l'etere etilico si fonde a 32°.

Riducendo col solfuro ammonico l'acido dinitroidrocinnamico si ottiene l'acido amidonitroidrocinnamico in larghe lamine fusibili a 137-139°; se invece la riduzione si fa con stagno e acido cloridrico si ottiene un corpo fusibile a 211° che è l'amidoidrocarbostirile:



Da questa reazione gli autori conchiudono che uno dei nitro-gruppi deve trovarsi nella posizione orto relativamente al carbossile; e siccome poi lo stesso dinitroacido lo hanno preparato nitrando l'acido paranitroidrocinnamico, conchiudono che il secondo nitrogruppo è al posto para.

Per l'azione del bromo sull'amidoidrocarbostirile in soluzione acetica si ottiene il dibromoderivato fusibile a 179°, il quale si separa dal liquido, mentre in soluzione resta il monobromoderivato che si fonde a 218-219°.

161. **O. Jacobsen** — *Sugli acidi solfoaminmesitilenici ed il secondo acido ossimetilenico*, p. 604.

Ossidando la mesitilensolfamide colla soluzione cromica si forma l'acido ortosolfaminmesitilenico; impiegando invece il permanganato si forma anche il para.

L'autore darà in seguito il metodo di preparazione e separazione.

L'acido ortosolfaminmesitilenico si fonde a 259°; scaldato a 200° con HCl dà acido mesitilenico. Fuso colla potassa dà anche acido mesitilenico ed ammonica, mentre colla soda dà acido mesitilenico, ma si sviluppa inoltre CO_2 formandosi contemporaneamente la metaxilensolfamide fusibile a 137°.

L'acido parasolfaminmesitilenico si fonde a 276°; scaldato a 200° con acido cloridrico dà acido mesitilenico. Fuso con la potassa si trasforma completamente in acido paraossimesitilenico, diverso dal solo conosciuto che è orto. Questo nuovo acido si fonde a 223°; scaldato con HCl a 200° dà il metaxilenfenol solido. L'etere metilico si fonde a 130° e l'etilico verso 113°.

L'acido paraossimesitilenico si ottiene pure sciogliendo l'acido β amido mesitilenico in acido solforico diluito e trattandolo con nitrito potassico.

162. **H. Köhler** — *Sul ioduro di mercurio*, p. 608.

L'autore dice che il ioduro di mercurio si fonde a 254-255° in un liquido rosso scuro, e non, come si trova nei libri di testo, a 238° in un liquido giallo d'ambra.

Dall'acido cloridrico concentrato e bollente si può ottenere il ioduro di mercurio ben cristallizzato.

163. **V. Meyer e C. Meyer** — *Determinazione della densità di vapore di alcuni corpi inorganici*, p. 609.

La densità di vapore del pentasolfuro di fosforo corrisponde pre-

che i metalli da loro rinvenuti possono esercitare sull'organismo, pur ammettendo che la scienza, su questo punto, più che bambina è embrionale.

Si riserbano la continuazione dello studio sulla diffusione del litio, cesio, rubidio, e dei metalli della cerite, negli altri elementi dell' umano organismo.

C. Colombo

SOMMARIO DI GIORNALI.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft

t. XII, 1879, dal N. 6 al N. 8.

132. **L. Barth e J. Schreder** — *Sull'ossidazione della resorcina in floroglucina*, p. 503.

La resorcina fusa con la soda si comporta come il fenol. Si forma floroglucina (70 % della resorcina impiegata) pirocatechina (2 a 3 %), ed inoltre un corpo cristallino, che dà reazione azzurra poco intensa con percloruro di ferro, e che non si fonde sino a 250°; esso ha per formola $C_{12}H_{10}O_4+2H_2O$, e dà difenile per la distillazione sullo zinco Esso è un tetraossidifenile, e si trova anche tra i prodotti di ossidazione del fenol con la soda.

133. **J. Schiel** — *Formazione dell'ozono per mezzo di idrocarburi*, p. 507.

134. **J. Schiel** — *Sulla fermentazione*, p. 508.

135. **R. Aronheim** — *Azione dell'acido nitroso sul cloruro di stannofenile*, p. 509.

L'autore aveva mostrato (Gazz. chim. t. IX, p. 221) che le combinazioni stannodifeniliche, sono facilmente trasformate, per l'azione dell'amalgama di sodio o dell'ammoniaca, in derivati stannotrifenilici; l'acido nitroso si comporta egualmente, difatti aggiungendo una molecola di nitrito di sodio in soluzione ad una molecola di cloruro di stannodifenile sciolto nell'acido acetico, ed aggiungendo acqua dopo qualche tempo, si forma un precipitato gelatinoso che contiene il cloruro di stannotrifenile; la soluzione acetica contiene nitrosobenzina e cloruro stannico. Le reazioni che hanno luogo sono le seguenti:

$$1^\circ \quad 3Sn(C_6H_5)_2Cl_2 = 2Sn(C_6H_5)_3Cl + SnCl_4$$
$$2^\circ \quad Sn(C_6H_5)_2Cl_2 + N_2O_3 = 2C_6H_5.NO + SnOCl_2$$

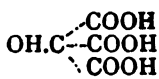
136. **J. Konigsberg-Weisberg** — *Sull'azione del cloro gassoso sugli nitrati di bario e di stronzio; (2ª comunicazione)*, p. 541.

L'azione del cloro gassoso sull'idrato di stronzio è perfettamente la stessa che sull'idrato di bario (Gazz. ch. t. X, p. 172), e la reazione finale può quindi rappresentarsi coll'equazione :

$$6(SrO_2H_2 + 8H_2O) + 12Cl = Sr(ClO_3)_2 + 5SrCl_2,6H_2O + 24H_2O$$

137. **Max Gruber** — *Azione dell'anidride nitrosa sull'acido protocatechico*, p. 514.

Facendo agire l'anidride nitrosa sopra una soluzione eterea di acido protocatechico raffreddata a 0° si ha una colorazione rossa e si sviluppa biossido di azoto e anidride carbonica. Agitando poi con acqua, questa si colora in rosso porpora, e la soluzione trattata con Na_2CO_3, prima ancora della neutralizzazione, lascia depositare il sale sodico $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$ di un acido il quale non si può mettere in libertà senza che si decomponga, e che è l'acido carbossitartronico :



come si deduce dall'analisi del sale sodico e dalla decomposizione di esso in tartronato di sodio ed anidride carbonica.

Finita la neutralizzazione del liquido sopradetto con carbonato sodico, si depositano delle pagliette leggiere che sono costituite dal sale sodico del diossidinitrochinone $C_6Na_2N_2O_8 + 2H_2O$; il liquido filtrato contiene ancora dell'acido ossalico.

La soluzione eterea, dopo il trattamento con acqua, contiene acido picrico, dinitrofenol (f. a 114°) ed una sostanza in cristallini giallastri, che è un acido nitrossibenzoico, fusibile a 178°, diverso da quelli sin'ora conosciuti, eccetto forse dall'acido nitrossidracilico descritto da Griess come fusibile a 185°.

138. **C. Wurster** — *Sui derivati metilici della parafenilendiamina*, p. 522.

L'autore ha modificato leggermente l'antico processo di preparazione della dimetilparafenilendiamina, che consisteva nella riduzione della nitrosodimetilanilina.

La dimetilparafenilendiamina si fonde a 41° e bolle a 257°; scaldata con acido acetico dà il derivato acetilico $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH(C_2H_3O)\end{cases}$ fusibile a 130°, e bollente con leggera decomposizione a 355°.

La tetrametilparafenilendiamina, ottenuta da Hofmann nel 1863, si combina con ioduro di metile per formare il composto $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_3J\\N(CH_3)_2\end{cases}$ che non si fonde ancora a 270°. La base tetrametilata si prepara nel miglior modo scaldando in tubi chiusi un miscuglio di dimetilparafenilendiamina, alcool metilico ed acido cloridrico, scomponendo il prodotto colla soda: è in pagliette incolore e giallastre, si fonde a 51° e bolle senza de-

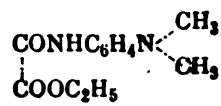
composizione a 260°. I suoi sali sono solubilissimi, ed il cloroplatinato si scioglie nell'acqua con colorazione violetta.

139. **C. Wurster** — *Sulla nitrodimetilanilina*, p. 528.

Schraube (Gazz. ch. t. V, p. 262) dall'ossidazione della nitrosodimetilanilina ottenne la nitrodimetilanilina fusibile a 169°, e poi ha indicato 160°; Weber (Gazz. chim. t. V, p. 315) nitrando direttamente la dimetilanilina ottenne un mononitroderivato fusibile a 162-163°. L'autore avendo ripreso questo studio ha trovato che queste due nitrodimetilaniline sono identiche; quello ottenuto dalla nitrosodimetilanilina si fonde a 159-160°, e quella preparata col metodo di Weber a 162°; quest'ultima dà per riduzione dimetilparafenilendiamina identica a quella ottenuta dalla nitrosodimetilanilina.

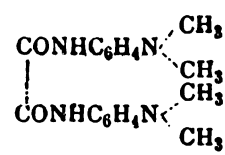
140. **B. Sendtner** — *Sull'azione dell'etere etilossalico sulla dimetilparafenilendiamina*, p. 530.

Scaldando molecole eguali di etere ossalico e dimetilparafenilendiamina l'autore ha ottenuto l'etere dell' acido dimetilparafenilendiaminossammico:



che cristallizza dall'alcool bollente in pagliette o corti aghi di color giallo di zolfo fusibile a 117°. L'acido libero è solubile nell'acqua e si fonde a 192°. L'amide si fonde a 257-259°.

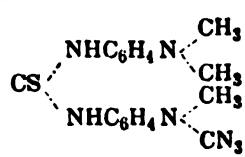
Insieme all'etere sopra descritto si forma pure nella reazione di paraamidodimetilfenilenossamide:



che è una polvere gialla cristallina che a 270° non è ancora fusa.

141. **A. Baur** — *Sulla solfourea della dimetilparafenilendiamina*, p. 533.

L'autore l'ha preparato per l'azione del solfuro di carbonio sulla dimetilparafenilendiamina sciolta nell'alcool; si fonde a 186°,5, ed è insolubile nell'acqua, solubilissima negli acidi diluiti, poca solubile nell' alcool freddo, più nel bollente; la sua formola corrisponde a



I suoi sali sono molto solubili. Scaldata con anidride acetica dà un acetilderivato fusibile a 71°.

142. **F. Binder** — *Sulle uree della dimetilparafenilendiamina*, p. 535.

Facendo agire 1 p. d'urea su 4 p. di dimetilparafenilendiamina si ottiene la diurea:

$$CO\begin{cases}NHC_6H_4N(CH_3)_2\\NHC_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$$

che si fonde con decomposizione a 262° ed è insolubile nell'acqua ma facilmente solubile nell'acetone bollente.

La monodimetilparafenilendiaminaurea:

$$CO\begin{cases}NHC_6H_4N(CH_3)_2\\NH_2\end{cases}$$

si ottiene mescolando insieme quantità teoretiche del solfato della diurea e di cianato potassico, si fonde a 179° ed è difficilmente solubile in acqua fredda; ma facilmente alla bollente.

143. **R. Anschütz e L. P. Kinnicutt** — *Sull' acido fenilglicerinico o sticerinico*, p. 537.

144. **H. Brunner** — *Sull'acido desossalico e la sua decomposizione in acido tartronico*, p. 542.

Secondo l'autore la formola dell' acido desossalico è $C_6H_8O_9$ e non $C_5H_6O_8$ come aveva ammesso Löwig; l'autore è arrivato a preparare un sale d'argento contenente soltanto 3 atomi di metallo e non 4 come aveva detto prima; in generale nella preparazione dei derivati di quest' acido s'incontrano molte difficoltà.

Nell'azione dell'amalgama di sodio sull'etere ossalico si formano due eteri desossalici isomeri, l'uno cristallizzato, l'altro sciropposo.

L'acido desossalico si scompone col vapor d'acqua in acidi racemico e gliossilico:

$$C_6H_8O_9 = C_4H_6O_6 + C_2H_2O_3$$

Se si aggiunge acido acetico al suo sale potassico si ha l'acido $C_5H_6O_8$ descritto da Löwig e che poi si decompone in acidi racemico e carbonico; si deve quindi continuare a chiamarlo col nome di acido racemocarbonico.

Per l'azione del cloruro d'acetile nell'etere desossalico si forma il derivato $C_6H_3O_9(C_2H_3O)_2(C_2H_5)_3$.

L'acido α-desossalico (corrispondente all'etere cristallizzato) sarebbe dunque tribasico e pentaatomico.

L'etere cristallizzato, trattato con NH_3 dà un composto $C_6H_{12}N_4O_5 + H_2O$ che ha reazione acida.

L'etere desossalico sciropposo abbandona col tempo cristalli di acido tartronico.

Pei dettagli rimandiamo alla memoria originale.

145. **L. F. Nilson** — *Sull'itterbina*, p. 550.

146. **F. L. Nilson** — *Sullo scandio, nuovo metallo terroso*, p. 554.

L'autore lo ha trovato, per mezzo dell'analisi spettrale nella gadolinite. La sua terra è bianca, e la soluzione nitrica è completamente precipitata dall'acido ossalico; forma un solfato che, come i solfati dei metalli della godolinite e della cerite resiste alle temperature elevate.

Il peso atomico dello scandio deve essere minore di 90, calcolata per l'ossido ScO. L'autore però fa alcune considerazioni che lo condurrebbero ad ammettere per l' ossido la formola ScO_2, e quindi il posto del metallo sarebbe tra lo stagno e il torio, con un peso atomico di circa 170, il quale riempirebbe la lacuna che esiste tra i pesi atomici 118-234 di questi due elementi.

147. **H. Precht** — *I costituenti dei gas combustibili nelle miniere presso Stassfurt*, p. 557.

148. **H. Schröder** — *Densità di composti organici solidi*, p. 561.

Il metodo adoperato è descritto negli Annali di Poggendorf, V. 106 p. 226; in questa memoria non ci sono che i risultati ottenuti ed alcune considerazioni sulla densità in rapporto alla composizione dei corpi.

149. **J. M. Stillman** — *Sulla Bernadinite, minerale resinoso di San Bernardino, California*, p. 567.

150. **A. Lieben e S. Zeisel** — *Sull'aldeide crotonica e i suoi omologhi*, p. 570.

Sottomettendo l'aldeide propionica all' azione disidratante della soluzione di acetato sodico gli autori hanno ottenuto il prodotto di condensazione $C_6H_{10}O$, come un liquido bollente a 137°; assorbe due atomi di bromo, e si combina anche col bisolfito sodico.

Da un miscuglio di aldeide propionica e acetica hanno ottenuto un corpo che credono essere C_5H_8O.

Per l'azione dell'idrogeno nascente tanto sull' aldeide crotonica che sulla $C_6H_{10}O$ si ottiene un miscuglio di un alcool saturo ed uno non saturo, quello saturo proveniente dall'aldeide crotonica è alcool butilico normale.

Gli autori continuano questo studio.

151 **C. Graebe** — *Sull'acido alizarinsolforico*, p. 571.

Quando nella preparazione dell'alizarina si tratta la massa fusa con HCl, resta disciolto il nuovo acido il quale si separa allo stato di sale di sodio $C_{14}H_7O_4.SO_3Na+H_2O$ quando alla soluzione concentrata si aggiunge cloruro di sodio.

Questo sale sodico, per riscaldamento allo stato secco dà alizarina; fuso cogli alcali non dà alizarina che in determinate condizioni; scaldato a 200° con acqua o acido cloridrico diluito, o a 200-220° con acido solforico concentrato, dà alizarina; per l'ossidazione con acido nitrico, acido ftalico; d' onde si conclude che il resto solfonico e i due ossidrili sono nello stesso nucleo.

Quest'acido è identico con quello preparato dall'autore e Liebermann direttamente dall'alizarina e studiato in seguito da v. Perger. Esso si riscontra soltanto come prodotto accessorio nell'antico metodo di fabbricazione dell'alizarina quando si preparava cioè l'acido antrachinonsolforico per mezzo dell'acido solforico ordinario e riscaldando a temperatura piuttosto elevata; impiegando, come si fa oggi, acido solforico fumante e scaldando meno, non si ottiene quel prodotto secondario.

L' autore crede che l' acido antrachinondisolforico cambi un solo SO_3H contro l'ossidrile, e poi questo prodotto si ossidi formando l'acido sopra descritto nel modo seguente:

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_2.(SO_3H)_2 \quad C_6H_4(CO)_2C_6H_2{}^{OH}_{SO_3H} \quad C_6H_4(CO)_2C_6H{}^{(OH)_2}_{SO_3H}$$

152. **A. Bernthsen e H. Klinger** — *Sui composti sulfinici delle solfourea*, p. 574.

Quando i prodotti di addizione della solfurea e ioduri alcoolici si trattano con ossido di argento, si hanno dei prodotti molto istabili dei quali gli autori non hanno potuto nemmeno stabilire la formola. Dalla solfourea e cloruro di benzile si ottiene invece una combinazione $CSN_2H_4.C_7H_7Cl$ fusibile a 166-168°, cristallizzabile dall'acqua in piccoli aghi, la quale con soda o ammoniaca dà la base libera, consistente in piccoli aghi, pochissimo solubili nell'acqua; per il riscaldamento, anche in soluzione acquosa o benzinica, si decompone; la sua analisi conduce alla formola $C_8H_{10}N_2S$.

A 71-72° si fonde docomponendosi tosto in benzilmercaptano e dicianidiamide:

$$2C_8H_{10}N_2S = C_2H_4N_4 + 2C_6H_5CH_2SH$$

153 **J. W. Brühl** – *Purificazione del mercurio*, p. 576.

Lothar Meyer aveva detto (Gaz. Chim. t. X p. 174) che il suo apparecchio per purificare il mercurio colla soluzione di cloruro ferrico, potrebbe anche adoperarsi pel miscuglio ossidante cromico col metodo dell'autore (Gazz. Chim. t. X. p. 56). L'autore dice che ci sarebbe troppo perdita e che conviene quindi operare come egli avea indicato.

154. **J. Piccard** — *Sui derivati della cantaridina e i loro rapporti colla serie orto*, p. 577.

L'autore credendo che la trasformazione della cantaridina nell'isomero acido cantarico per mezzo di acido iodidrico, sia dovuta a qualche prodotto iodurato intermediario, ha cercato di isolare quest' ultimo; difatti ha potuto separare un composto della formola $C_{10}H_{12}J_2O_3$ fusibile a 131°, proveniente dalla sostituzione di J_2 a O nella cantaridina.

Quando questo composto si scalda con soluzione di potassa, si forma cantarene C_8H_{12} bollente a 134°, molto più puro di quello che si ottiene colle altre vie. Il cantarene è diidruro di ortoxilene, poiche per l'ossidazione con acido nitrico dà acido ortotoluico ed acido ftalico.

Se la cantaridina si scalda con pentasolfuro di fosforo dà ortoxilene chimicamente puro.

155. **W. Lenz** — *Sull'acido fluorobenzolsulfonico e sulla temperatura di fusione di composti benzolsulfonici sostituiti*, p. 580.

L'autore a causa dei prodotti secondari che si formano, non ha potuto preparare l' acido parafluorobenzolsolfonico; ma ha ottenuto il cloruro $C_6H_4{}^{1}Fl{}^{4}SO_2Cl$ fusibile a 36°, e l'amide fusibile a 123°.

Poi fa alcune considerazioni sui punti di fusione di composti benzolsulfonici sostituiti.

156. **E. Schunck e H. Roemer** — *Sull' α e β nitroalizarina e β amidoalizarina*, p. 583.

Si conoscono due mononitralizarine, l'una ottenuta da Perkin nitrando la diacetilalizarina, l'altra da Rosenstiehl facendo agire l'acido azotoso sull'alizarina.

Gli autori la preparano facendo agire l' acido nitrico sull' alizarina alla quale si aggiunge dell'acido acetico così preparata ha per formola $C_{14}H_7O_4(NO_2)$ e si fonde a 244°; essa è identica con quella di Rosenstiehl.

È diversa invece da quella di Perkin la quale si fonde a 194-196° e che indicano con α, designando con β quella fusibile a 244°. La diacetil-β-nitroalizarina si fonde a 248°.

Riducendo la β-nitroalizarina con solfuro ammonico, si ottiene l'amidoderivato, fusibile al di là di 300°, sublimabile in aghi rossi; per le sue proprietà si distingue nettamente dall'α-amidoalizarina di Perkin.

157. **C. Liebermann e O. Hörmann** — *Sull'antrol*, p. 589.

Arrestando dopo poco tempo (1/2 ora) l'azione dell'HI e fosforo sull'antrachinonsulfonato sodico, si ottiene, invece dell'acido solfoconiugato del diidruro di antracene, l'acido antracensulfonico (Gazz. ch. t. X, p. 55); questo fuso con la potassa ad elevata temperatura dà l'antrol il quale cristallizza dall'alcool o dall'acetone in lamine incolore.

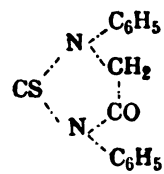
L'acetantrol si fonde a 198°, e l'etilantrol a 139-140°; il primo ossidato dà acetilmonossiantrachinone fusibile a 159°.

L'antrol sopra descritto è diverso da quello α e β di Lincke, e non potendo, secondo tutte le probabilità, esistere 3 antrol differenti, l'autore consiglia un nuovo studio dei prodotti di Lincke.

158. **A. Koch** — *Sulle materie coloranti solforate ottenute dalla dimetilfenilendiamina*, p. 592.

159. **A. Lange** — *Sulla difenilsolfoidantoina*, p. 595.

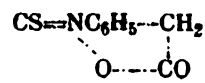
Trattando la difenilsolfurea con l'acido monocloroacetico in soluzione alcoolica l'autore ha preparato la difenilsolfoidantoina della formola:



Si fonde a 176°, e forma cogli acidi delle soluzioni dalle quali poi è riprecipitata dall'acqua; il cloroplatinato $(C_{15}H_{12}SN_2O,HCl)_2PtCl_4+3H_2O$ è in aghi brillanti che l'acqua fredda già decompone.

Facendo agire un sale alcalino dell' acido monocloracetico sulla difenilsolfurea, il prodotto principale della reazione è la difenilsolfoidantoina e nelle acque madri si trovano piccole quantità di acido difenilsolfoidantoico.

Scaldando la difenilsolfoidantoina con l'acido cloridrico si ottiene cloridrato di anilina e un corpo $C_9H_7NSO_2$ che l'autore crede essere il derivato fenilico dell'olio di senape acetico preparato da Volhard $\begin{matrix} CH_2 \cdots N = CS \\ | \\ CO \cdots OH \end{matrix}$; egli però crede che abbia piuttosto la formola anidridica

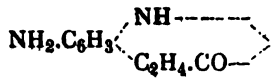


che si propone di verificare.

160. **S. Gabriel e J. Zimmermann** — *Sull'acido dinitroidrocinnamico e i suoi derivati*, p. 600.

Nitrando l'acido idrocinnamico *a caldo* gli autori hanno ottenuto l'acido dinitroidrocinnamico che si fonde a 126°,5; l'etere etilico si fonde a 32°.

Riducendo col solfuro ammonico l'acido dinitroidrocinnamico si ottiene l'acido amidonitroidrocinnamico in larghe lamine fusibili a 137-139°; se invece la riduzione si fa con stagno e acido cloridrico si ottiene un corpo fusibile a 211° che è l'amidoidrocarbostirile:



Da questa reazione gli autori conchiudono che uno dei nitro-gruppi deve trovarsi nella posizione orto relativamente al carbossile; e siccome poi lo stesso dinitroacido lo hanno preparato nitrando l'acido paranitroidrocinnamico, conchiudono che il secondo nitrogruppo è al posto para.

Per l'azione del bromo sull'amidoidrocarbostirile in soluzione acetica si ottiene il dibromoderivato fusibile a 179°, il quale si separa dal liquido, mentre in soluzione resta il monobromoderivato che si fonde a 218-219°.

161. **O. Jacobsen** — *Sugli acidi solfoaminmesitilenici ed il secondo acido ossimetilenico*, p. 604.

Ossidando la mesitilensolfamide colla soluzione cromica si forma l'acido ortosolfaminmesitilenico; impiegando invece il permanganato si forma anche il para.

L'autore darà in seguito il metodo di preparazione e separazione.

L'acido ortosolfaminmesitilenico si fonde a 259°; scaldato a 200° con HCl dà acido mesitilenico. Fuso colla potassa dà anche acido mesitilenico ed ammonica, mentre colla soda dà acido mesitilenico, ma si sviluppa inoltre CO_2 formandosi contemporaneamente la metaxilensolfamide fusibile a 137°.

L'acido parasolfaminmesitilenico si fonde a 276°; scaldato a 200° con acido cloridrico dà acido mesitilenico. Fuso con la potassa si trasforma completamente in acido paraossimesitilenico, diverso dal solo conosciuto che è orto. Questo nuovo acido si fonde a 223°; scaldato con HCl a 200° dà il metaxilenfenol solido. L'etere metilico si fonde a 130° e l'etilico verso 113°.

L'acido paraossimesitilenico si ottiene pure sciogliendo l'acido β amido mesitilenico in acido solforico diluito e trattandolo con nitrito potassico.

162. **H. Köhler** — *Sul ioduro di mercurio*, p. 608.

L'autore dice che il ioduro di mercurio si fonde a 254-255° in un liquido rosso scuro, e non, come si trova nei libri di testo, a 238° in un liquido giallo d'ambra.

Dall'acido cloridrico concentrato e bollente si può ottenere il ioduro di mercurio ben cristallizzato.

163. **V. Meyer e C. Meyer** — *Determinazione della densità di vapore di alcuni corpi inorganici*, p. 609.

La densità di vapore del pentasolfuro di fosforo corrisponde pre-

cisamente alla formola P_2S_5, e quella del cloruro di indio alla formola $InCl_3$ e non In_2Cl_6.

164. **A. Calm** — *Sulla densità di vapore delle soluzioni acide acquose bollenti a temperatura costante*, p. 613.

L'autore ha sperimentato sulle combinazioni degli acidi formico, bromidrico e cloridrico con l'acqua; il nitrico e il iodidrico si decompongono dando vapori nitrosi o di iodio. Ha costatato che gli idrati $2CH_2O_2 + H_2O, HBr + 5H_2O, HCl + 8H_2O$, non esistono allo stato di vapore, per come anche Bineau avea trovato per l'acido cloridrico.

165. **H. Fischli** — *Sugli acidi paratoluico e tereftalico*, p. 615.

Sull'acido paratoluico e i suoi derivati si conosce poco, e molti dei dati che si hanno sono erronei. Ecco i risultati del lavoro dell'autore, il quale preparò il suo materiale dal cimene della canfora.

L'acido paratoluico si fonde a 180° e bolle a 274-275°; l'amide si fonde a 151°; l'anilide a 139°; l'etere metilico si fonde a 82° e bolle a 217°.

L'acido solfoparatoluico si scioglie facilmente nell'acqua e si scompone senza fondersi a 185-190°; l'amide si fonde a 228°. Ossidando con permanganato l'acido nonobromotoluico preparato col metodo di Brückner, l'autore ha ottenuto l'acido monobromotereftalico, che è solubile nell'acqua bollente e nell'alcool, e si fonde a 304-305°; il cloruro corrispondente bolle a 304°,5-305°,5, l'amide a 270°, e l'etere metilico fonde a 42° bollendo sopra 300°.

L'acido bromotereftalico fuso moderatamente con soda dà acido ossitereftalico identico a quello di Burkhardt (Gazz. chim. t. VII, p. 444).

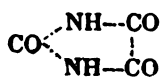
166. **H. Gutknecht** — *Sulla diagnosi degli alcooli grassi*, p. 622.

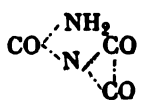
La reazione colorata di Meyer e Locher degli acidi nitrolici e dei pseudonitrolici che serve a distinguere gli alcooli primari e secondari, non si manifesta più, come Meyer stesso aveva trovato, pel ioduro di exile secondario; l'autore ha ora osservato che questa reazione è adoperabile soltanto sino al ioduro di amile secondario.

Per la serie primaria l'autore l'ha osservato sino all'alcool ottilico (coll'exilico non potè sperimentare perchè non l'aveva) ma non potè assegnarne il limite poichè non possedeva gli alcooli primari superiori.

167. **A. Calm** — *Sulla costituzione dell'acido parabanico*, p. 624.

L'autore per decidere quale delle due formole:





spetti all'acido parabanico, ne ha preparato l'etere metilico (colesterofano) secondo le indicazioni di Strecker e lo ha scaldato con HCl a 200°; si formò anidride carbonica, acido ossalico e metilamina pura senza traccia di cloruro ammonico e quindi all'acido parabanico spetta la prima formola.

168. **L. Claisen** — *Sul cianuro di benzoile e sull'acido fenilglioxilico*, p. 626.

Questa comunicazione serve di complemento a quanto l'autore ha detto nelle prime memorie.

Per l'azione del percloruro di fosforo sul cianuro di benzoile si ottiene il composto $C_6H_5.CCl_2.CN$ liquido bollente a 223-224°.

I sali dell'acido fenilgliossilico sono ben definiti; l'autore descrive gli eteri metilico, etilico, propilico normale, isobutilico ed amilico; essi si combinano col bisolfito sodico dando composti ben cristallizzati che si sciolgono nell'acqua fredda, ma si decompongono colla bollente.

Per l'azione del percloruro di fosforo sull'etere etilico dell'acido fenilgliossilico, si ottiene il composto $C_6H_5.CCl_2.COOC_2H_5$ che è un liquido bollente a 263-266°; l'acido libero si fonde verso 55°.

169. **L. Claisen** — *Sulle amidi dell' acido fenilgliossilico*, p. 632.

L'autore aveva studiato (Gazz. chim. t. VIII, p. 274) le amidi α, β e γ che derivano dall'acido fenilgliossilico; in questa memoria completa la storia di queste amidi e stabilisce le condizioni favorevoli per la loro preparazione.

170. **W. Hempel** — *Sulla determinazione dell' idrogeno in un miscuglio gassoso per mezzo dell'assorbimento*, p. 636.

171. **A. Baeyer** — *Sulla difenilnaftalide (ftalofenone) e la fenolftaleina*, p. 642.

Per l'azione del cloruro di alluminio sopra un miscuglio di benzina e cloruro di ftalile Friedel e Crafts hanno ottenuto nel 1878 il ftalofenone, al quale hanno attribuito la formola:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_5\\CO.C_6H_5\end{cases}$$

L'autore dalle sue esperienze è venuto alla conclusione che il ftalofenone non è un acetone, ma la difenilftalide, e che la fenolftaleina è un diossiderivato del ftalofenone, tanto che preparando da questo un binitro- e poi un diamido prodotto, ha potuto per l'azione dell'acido nitroso avere la fenolftaleina.

Il ftalofenone non si forma secondo la reazione semplice:

$$C_6H_4(COCl)_2 + 2C_6H_6 = C_6H_4(CO.C_6H_5)_2 + 2HCl$$

ma invece ha luogo in due fasi:

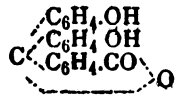
$$C_6H_4\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases} + 2C_6H_6 = C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)_2Cl\\COCl\end{cases} + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)_2Cl\\COCl\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)_2\\CO\end{cases}O + 2HCl$$

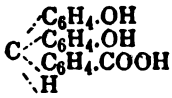
Facendo bollire il ftalofenone con potassa alcolica si forma l'acido $C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)_2OH\\COOH\end{cases}$ che non si può mettere in libertà senza che si rigeneri

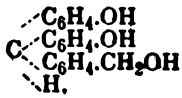
il ftalofenone con eliminazione di acqua; ma se invece lo si riduce nella soluzione alcalina stessa con polvere di zinco si ottiene l'acido trifenilmetancarbonico $C_6H_4<^{C(C_6H_5)_2H}_{COOH}$ fusibile a 155-157°, dal quale per mezzo della fusione colla barite si ha trifenilmetane.

Il ftalofenone essendo dunque la difenilftalide, la fenolftaleina si può scrivere: $C_6H_4<^{C(C_6H_4.OH)_2}_{CO}>O$ o meglio:



La ftalina e il ftalol sarebbero.





172. **J. Hessert** — *Sull'alcool ftalico*, p. 646.

Questo lavoro è la continuazione di quello sulla ftalide (Gazz. chim. t. VIII, p. 492).

Per l'azione dell'amalgama di sodio sopra la soluzione acetica di cloruro di ftalile, l'autore ottenne l'alcool ftalico $C_6H_4<^{CH_2OH}_{CH_2OH}$, che si fonde a 56-62°; l'etere acetilico si fonde a 37° e può esser distillato. L'alcool ftalico con HI e fosforo dà ortoxilene; con l'acido cloridrico secco $C_6H_4(CH_2Cl)_2$.

173. **E. Salkowski e H. Salkowski** — *Ancora sui prodotti di putrefazione delle sostanze albuminoidi*, p. 648.

Nei prodotti di putrefazione di alcune sostanze albuminoidi gli autori hanno trovato acido fenilpropionico, acido fenilacetico, un acido aromatico $C_8H_8O_3$, acido succinico, acidi grassi più elevati, una sostanza organica solforata, indol, fenol e lo skatol di Brieger.

174. **E. Salkowski e H. Salkowski** — *Comportamento degli acidi fenilacetico e fenilpropionico nell'organismo*, p. 658.

L'acido fenilpropionico si ossida completamente nell'organismo in acido benzoico, che va a trovarsi nell'urina sotto la forma di acido ippurico; l'acido fenilacetico invece non si ossida ma forma invece un acido ippurico corrispondente, *l'acido fenaceturico* $C_{10}H_{11}NO_3$ che si fonde a 148°, si decompone coll'acido cloridrico in acido fenilacetico e glicocolla e che quindi si può rappresentare colla formola:

$$\begin{array}{l} CO.CH_2.C_6H_5 \\ | \\ NH.CH_2.COOH. \end{array}$$

175. **W. S. Bennett e H. B. Hill** — *Sull'acido dicloracrilico dall'acido mucoclorico*, p. 655.

Gli autori preparano l'acido mucoclorico modificando leggermente il processo di Beilstein, in modo ad avere un rendimento maggiore; quest'acido per l'azione degli alcali si decompone in acido formico ed un acido dicloracrilico (85-90 % della quantità teoretica) fusibile a 85-86° e diverso dall'acido β- dicloracrilico ottenuto da Wallach dalla cloralide. Gli autori lo chiamano per ora acido α- dicloracrilico.

176. **H. B. Hill** — *Per la storia degli acidi acrilici disostituiti*, p. 658.

177. **O. Doebner e W. Wolff** — *Sintesi di ossichetoni per l'introduzione dei radicali acidi nei fenoli*, p. 661.

Questa memoria è la continuazione di altre.

Facendo agire il cloruro di alluminio sopra un miscuglio di cloruro di benzoile e l'etere benzoilico dell'idrochinone, e poi saponificando, gli autori hanno ottenuto l'ossichetone:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO & & OH \\ & C_6H_2 & \\ C_6H_5CO & & OH \end{matrix}$$

fusibile a 207° e cristallizzabile dall'alcool bollente in aghi gialli; il derivato dibenzoilico si fonde a 146°.

178. **A. Pinner** — *Sunto dei lavori di chimica pubblicati nei periodici tedeschi*, p. 663.

179. **A. Kopp** — *Corrispondenza da Parigi*, p. 667.

180. **W. Michler** — *Corrispondenza da Zurigo*, p. 674.

181. **H. Schiff** — *Corrispondenza da Torino*, p. 682.

182, 183, 184. **G. Wagner** — *Corrispondenza da Pietroburgo*, p. 686, 689, 696.

185. **E. Baumann** — *Resoconto di chimica fisiologica*, p. 699.

186, 187. **R. Biedermann** — *Resoconto delle Priestley*, p. 707, 711.

188. **W. Smith** — *Sull'azione del tricloruro di antimonio e tetracloruro di stagno sulla naftalina ed altri idrocarburi aromatici* p. 720.

In questa comunicazione preliminare l'autore dice che oltre dei corpi che ha già descritto formantisi nell'azione di quei cloruri su alcuni idrocarburi, se ne producono degli altri, cristallini, che sono prodotti di addizione o di sostituzione e che si riserba a studiare.

189. **C. Melle e P. Schoop** — *Ricerche sopra un residuo di anilina*, p. 723.

Avendo esaminato un residuo ottenuto dalla purificazione dell'anilina grezza, gli autori vi hanno trovato paratoluilendiamina fusibile a 99° la quale si deposita dal liquido col lungo riposo, e la parte liquida contiene una toluilendiamina che rimane liquida forse per la presenza di corpi estranei o anche può essere isomera della prima.

190. **C. Hell e O. Mühlhäuser** — *Sui prodotti di addizione dell'acido acetico con bromo e acido bromidrico*, p. 727.

191. **C. Hell e O. Mühlhäuser** — *Sopra un prodotto di addizione dell'acido acetico con bromo e acido cloridrico e sopra il potere assorbente dell'acido acetico per gli acidi bromidrico e cloridrico*, p. 732.

192. **C. Hell e O. Mühlhäuser** — *Azione del bromo sull'acido acetico*, p. 735.

193. **A. Naumann** — *Sull'idrato di cloral*, p. 738.

L'autore ha costatato che l'idrato di cloral si decompone nella distillazione in acqua e cloral. Il suo modo di esperimentare è fondato su ciò che il cloral bollendo a 94°,5 e l'acqua a 100°, sospendendo ad un certo punto la distillazione ed analizzando il distillato ed il residuo, nel primo si deve trovare un eccesso di cloro (dovuto al cloral) e nel secondo un eccesso di acqua.

La distillazione è stata fatta sotto diverse condizioni.

194. **J. Donath** — *Il calorico specifico dell'ossido-ossidulo di uranio e il peso atomico del metallo*, p. 742.

L'autore ha determinato il calorico specifico di quest'ossido e ne ha dedotto come peso atomico dell'uranio 120, con che l'ossido-ossidulo si deve rappresentare colla formola Ur_3O_4, e gli altri ossidi UrO e Ur_2O_3.

L'autore finisce con alcune considerazioni sul calorimetro a ghiaccio di Bunsen.

195. **J. Donath** — *Notizie sulla prepazione del bario dalla sua amalgama*, p. 745.

196. **S. Hoogewerff e W. A. van Dorp** — *Ossidazione della chinolina con permanganato potassico*, p. 747.

Gli autori ossidando la chinolina dal catrame con permanganato, hanno ottenuto un acido dicarbopiridinico $C_7H_5NO_4$ fusibile a 222-225°, diverso dai tre preparati da Ramsay per l'ossidazione dalla picolina e lutidina, e da un altro fusibile a 254° ottenuto dagli stessi autori dall'acido tricarbopiridinico, e sul quale, sarà fra poco fatta una comunicazione.

Dewar dalla chinolina e permanganato, ma in altre proporzioni, ottenne un acido $C_9H_9NO_3$.

197. **M. Conrad** — *Preparazione di derivati organici mono e bisostituiti dell'acido malonico*, p. 749.

L'autore, dopo aver detto qualche parola sul suo processo operatorio per avere l'acido e l'etere malonico, descrive gli acidi etil- e dietilmalonico, e benzilmalonico, e gli eteri corrispondenti, ottenuti per l'azione dei ioduri dei radicali alcoolici sui composti sodici dell'etere malonico.

Per l'azione dell'etere clorocarbonico sul composto monosodico si forma l'etere dell'acido formiltricarbonico $CH.(COOC_2H_5)_3$ e per l'azione dell'etere monocloracetico l'etere dell'ac. eteniltricarbonico $CH\begin{matrix}(COOC_2H_5)_2\\CH_2.COOC_2H_5\end{matrix}$

198. **M. Schmoeger** — *Sull'argomento della possibilità di rendere superfluo l'acido carbonico dell'aria alle piante contenenti clorofilla, non saprofitiche nè parassitiche, per mezzo della somministrazione di sostanze organiche*, p. 753.

199. **B. van der Meulen** — *Un nuovo nitrito di rame*, p. 758.

Mescolando quantità equivalenti di nitrito potassico e solfato di rame, e aggiungendo alcool, si ha un precipitato di solfato potassico e idrato di rame mentre resta nella soluzione e si può ottenere per lo svaporamento il composto $Cu(NO_2)_2.3CuO_2H_2$.

200. **F. Beilstein e L. Jawein** — *Sulla determinazione quantitativa del cadmio*, p. 759.

201. **C. Willgerodt** — *Azione della potassa alcolica sull'α- dinitroclorobenzina,* p. 762.

Sciogliendo la α- dinitroclorobenzina in un alcool ed aggiungendo la quantità calcolata di potassa sciolta nello stesso alcool, l'autore ha ottenuto gli eteri corrispondenti della α- dinitrofenol; egli descrive gli eteri metilico, etilico, propilico, isoamilico, allilico, monoglicerinico e fenilico.

202. **C. Willgerodt** — *Azione di sostanze basiche sull' α- dinitroclorobenzina sciolta nel solfuro di carbonio,* p. 768.

Per l'azione di potassa alcolica sull'α- dinitroclorobenzina sciolta nel solfuro di carbonio, si forma il solfuro di m- dinitrofenile fusibile a 193°; invece per l'azione dell'ammoniaca, anilina, ecc.... si formano prodotti esplosivi che l'autore si riserba di studiare.

203. **H. König** — *Azione dell' acido cianidrico e acido cloridrico sull'etere etilico dell'acido metilacetilacetico,* p. 768.

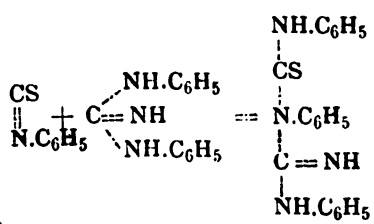
Come Demarçay ha mostrato che l'etere acetilacetico assorbe una molecola di acido cianidrico e dà un acido per l'azione dell'acido cloridrico, così l'autore dall'omologo superiore cioè l'etere etilico dell'acido metilacetilacetico, ha ottenuto l'acido ossiadipinico.

204. **H. Köhler** — *Contribuzioni alla storia dei prodotti di sostituzione del cloruro di azoto,* p. 770.

205. **B. Rathke** — *Sulle solfuree aromatiche,* p. 772.

206. **B. Rathke** — *Azione dell'olio di senape fenilico sulla difenilguanidina,* p. 774.

L'autore per preparare prodotti di sostituzione della tiodiciandiamina, ottenuta da lui stesso qualche tempo fa, ha fatto agire gli olii di senape sullo guanidine sostituite; così dall'olio di senape fenilico e difenilguanidina a freddo ha avuto:



che si fonde a 150°.

A caldo la reazione è più complicata e si ha defenilurea e i solfocianati di due basi, l'una solforata e l'altra no, che l'autore non ha ancora studiato.

207. **B. Rathke** — *Sulla biguanide,* p. 776.

208. **K. Heumann** — *Preparazione ed analisi dell'oltremare potassico,* p. 784.

209. **H. F. Wiebe** — *Relazione tra il punto di ebollizione e il punto di fusione delle sostanze solide,* p. 788.

210. **E. Fischer e O. Fischer** — *Osservazioni sulla memoria di O. Doebner sul verde malachite,* p. 791.

211. **E. Fischer e O. Fischer** — *Sulle materie coloranti del gruppo della rosanilina,* p. 796.

212. **E. Baumann e L. Brieger** — *Sul paracresol,* p. 804.

Gli autori, partendo da paracresol puro, hanno dimostrato che il metodo oggi adoperato per dosare questo composto nei prodotti di putrefazione delle sostanze albuminoidi non è esatto, poichè per l'azione dell'acqua di bromo su di esso si formano anche dei prodotti solubili che non vengono quindi pesati.

213. **E. Baumann e C. Preusse** — *Sull'acido bromofenilmercapturico*, p. 806.

214. **O. Doebner** — *Sopra una serie di diamine terziarie omologhe osservate nell'industria di metilanilina*, p. 810.

215. **S. Gabriel e A. Micael** — *Sull'acido benzilmetilglicolico*, p 814.

Gli autori hanno preparato quest'acido facendo agire il cianuro potassico sul composto del fenilacetone col bisolfito, e trattando poi con acido cloridrico. Si fonde a 97-99°; coll'acido solforico concentrato si decompone in ossido di carbonio e probabilmente fenilacetone; coll'acido cloridrico e fosforo rosso in un olio non acido e piccole quantità di una sostanza oleosa solubile in ammoniaca, non ancora esaminata.

216. **C. Schall** — *Sugli acidi ossitoluici preparabili per mezzo della reazione col tetracloruro di carbonio dai tre cresoli, e sulla loro ossidazione in acidi ossiftalici*, p. 816.

Per questo lavoro, che contiene molti dettagli e si presta poco ad esser suntato, rimandiamo alla memoria originale.

217. **A. Kopp** — *Corrispondenza da Parigi*, p. 837.

218, 219. **R. Gerstl** — *Corrispondenza da Londra*, p. 845, 850

220. **G. Wagner** — *Corrispondenza da Pietroburgo*, p. 852.

221. **R. Biedermann** — *Resoconto delle privatice*, p. 858.

222. **H. Kopp** — *Sulla fissazione dei pesi atomici e l' impiego dell'isomorfismo per questo scopo*, p. 868.

223. **C. Rössler** — *Sopra una nuova determinazione del manganese coll'impiego del processo di Volhard per l'argento*, p. 925.

224. **G. Lung** - *Sulla quantità di acido solforico contenuta nel vino*, p. 928.

225 **O. N. Witt** — *Sopra nuove materie coloranti*, p. 931.

226. **G. Bamme** — *Sui solfuri di fosforo*, p. 940.

L'autore ottenne il pentasolfuro cristallizzato, scaldando a 210° in tubo chiuso lo zolfo e il fosforo sciolti nel solfuro di carbonio; in nessuna condizione potè ottenere il trisolfuro e tanto meno il P_4S_3 di Lemoine; invece quando si mette meno zolfo si ottiene sempre il disolfuro PS_2 (o P_2S_4) il quale si fonde a 296-298° e non a 248-249° come dice Seiler.

L'autore crede che esistano soltanto i solfuri PS_2(o P_2S_4) e P_2S_5.

227. **A. Ladenburg** — *Atropina artificiale*, p. 941.

L'autore ha fatto un primo passo per la sintesi dell'atropina, poichè, partendo da ciò che essa colla barite o acido cloridrico si decompone, assorbendo acqua, in acido tropico e tropina, ha tentato di ricostituire l'atropina da questi prodotti di decomposizione; e difatti scaldando a 100° con HCl diluito il tropato di tropina, ottenne atropina artificiale con tutti i caratteri della naturale.

228. **A. Ladenburg.** — *Sulla tropidina*, p. 944.

Scaldando la tropina con acido cloridrico concentrato a 180° si for-

ma una nuova base terziaria $C_8H_{13}N$ bollente a 162-163°, che l'autore chiama tropidina; ha odore simile alla coniina dalla quale differisce per 2 atomi di idrogeno in meno.

229. **A. Ladenburg** — *Sopra alcuni derivati dell'acido tropico*, p. 947.

L'acido tropico scaldato da solo a 160° o con acido cloridrico, dà uno sciroppo che l'autore ammette essere una anidride interna che chiama tropide.

Dal tropato d'argento e ioduro di etile si ottiene l'etere, come sciroppo incristallizzabile.

Per l'azione del percloruro di fosforo sull'acido tropico e successivo trattamento con acqua, si ha l'acido cloroidroatropico $C_9H_7ClO_2$ in aghi fusibili a 85°.

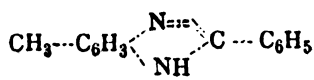
230. **A. Ladenburg** — *Sulla diisobutilamina*, p. 948.

L'autore l'ha ottenuto, insieme ad un pò di tributilamina, per l'azione dell'ammoniaca alcoolica sul bromuro di isobutile; bolle a 135-137° e non a 120-122° come dice Reimer; la nitrosodiisobutilina bolle a 213-216°, e si solidifica in un miscuglio frigorifero per fondersi già sotto 0°.

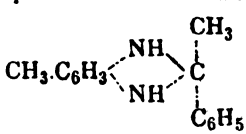
La tributilamina bolle a 180-186° (Reimer 177-180°).

231 **A. Ladenburg e L. Bügheimer** — *Derivati dell' ortotoluilendiamina*, p. 951.

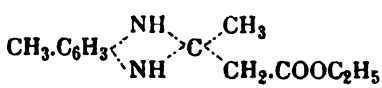
L'acetofenone si comporta colle diamine aromatiche in modo differente delle aldeidi. Così scaldando a 180° l'acetofenone con l'ortotoluilendiamina, invece di formarsi, secondo la reazione delle aldeidi, il corpo $C_{23}H_{22}N_2$, si ottiene la base:



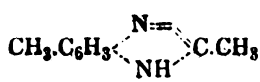
fusibile a 210°; anzi è probabile l'esistenza di un composto intermedio:



Un composto intermediario analogo è stato riscontrato dagli autori nell'azione dell'etere acetilacetico sull'ortotoluilendiamina, poichè si forma dapprima il corpo:



fusibile a 82°; esso scaldato verso 116° si trasforma in etere acetico ed etenilitoluilendiamina fusibile a 198-199°:



232. **M. Rosenfeld** — *Contribuzioni alla storia del cloruro ramoso*, p. 954.

233. **O. Widmann** — *Azione del cloro sul cloruro dell'acido naftalin-β-sulfonico, e sopra una nuova tricloronaftalina*, p. 959.

Facendo agire 2 molecole di cloro sopra una del cloruro acido in soluzione nel cloroformio, si ha una sostanza cristallizzata fusibile a 131° che è il tetracloruro $(C_{10}H_7.SO_2Cl)Cl_4$, ed un liquido oleoso; il tetracloruro colla potassa alcoolica dà un acido dicloronaftalinsulfonico. La sostanza oleosa si comporta egualmente.

Facendo agire invece una sola molecola di cloro si ottiene un prodotto che non vuole cristallizzare, ma che sarà in massima parte tetracloruro, poichè trattato con potassa alcoolica, ed il sale potassico con percloruro di fosforo, dà il cloruro $C_{10}H_5Cl_2.SO_2Cl$ fusibile a 133° ed identico con quello che si ottiene operando nello stesso modo sul tetracloruro cristallizzato.

Trattando moderatamente con percloruro di fosforo il cloruro dell'acido dicloronaftalinsulfonico, si ha una nuova tricloronaftalina, che l'autore designa con δ fusibile a 56°.

234. **O. Widmann** — *Sopra un acido dicloronaftalin-β-sulfonico*, p. 963.

Il cloruro fusibile a 133°, di cui nella memoria precedente, scaldato con acqua dà l'acido corrispondente. L'autore ne descrive alcuni sali e l'amide.

235. **R. Maly** — *Sulla nitrososulfoidantoina*, p. 967.

Trattando la sulfoidantoina con acido nitrico o nitroso, si forma il nitrosoderivato $CS^{NHCO}_{NHCH(NO)}$, che è una polvere cristallina, bianca giallognola. Con proporzioni diverse di alcali, dà composti diversamente colorati, che non sono però veri sali o prodotti di sostituzione. Composti simili si ottengono cogli ossidi di bario, di argento e di ferro al minimo.

236. **R. Andreasch** — *Sulla decomposizione del formiato di ammonio ad elevata temperatura*, p. 973.

L'autore ha costatato che è falso quanto si è detto sin'ora, cioè che il formiato di ammonio nella distillazione si decompone in acido cianidrico e acqua. Esso si comporta invece come tutti i sali d'ammonio degli altri acidi grassi.

237. **C. Böttinger** — *Sopra una nuova base* $C_{19}H_{18}N_2$, p. 975.

Questa base di cui l'autore ha parlato nelle anteriori comunicazioni, si combina direttamente colla benzina in un composto $C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_6$ fusibile a 104-105° e che si decompone con acido cloridrico in benzina e cloridrato della base.

Il punto di fusione della base è molto difficile a determinare poichè non si può riuscire a togliere le ultime tracce di umidità; sembra che sia tra 75-78°.

L'autore non ha potuto più ottenere l'altra base di cui parlò in una comunicazione precedente, della stessa composizione della $C_{19}H_{18}N_2$; egli crede che per l'azione del cloruro di clorobenzile sull'anilina si formi dapprima:

$$C_6H_5.CH^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$$

il quale in seguito, a simiglianza dell'idrazobenzina, in presenza dell'acido cloridrico formantesi nella reazione si trasformi nell'isomero:

$$C_6H_5.CH\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2.\end{matrix}$$

E. v. Sommaruga — *Sull'azione dell'ammoniaca sui chinoni*, p. 979.

L'autore, dall'azione dell'ammoniaca sull'isatina, è stato condotto a studiare l'azione dell'ammoniaca sui chinoni; egli fa alcune considerazioni sulla struttura di questi ultimi.

239. **W. Koenigs** — *Ossidazione con permanganato potassico della chinolina dalla cinconina*, p. 983.

L'autore vedendo che Hoogewerff e van Dorp lavorano nello stesso senso, comunica i risultati avuti sin'ora, cioè che si forma acido dicarbopiridinico, e niente di tutto quello che dice Dewar di aver trovato.

240 **A. W. Hofmann** — *Sulla piperidina e piridina*, p. 984.

Scaldando a 200-220° una soluzione di cloridrato di piperidina con eccesso di bromo, si svolge acido bromidrico e si forma, insieme a piccole quantità di basi bromurate non studiate, un pò di bromoformio ed una sostanza $C_5H_3Br_2NO$, che si scioglie in acido cloridrico e negli alcali, dà un cloroplatinato, un derivato argentico ed un composto metilico, per cui l'autore crede che contenga l'ossidrile e che forse debba rappresentarsi come un derivato della piridina.

La piridina nelle stesse condizioni dà pure acido bromidrico, un pò di bromoformio, piccole quantità di un olio bollente a 170° e che sarà probabilmente monobromopiridina, e come prodotto principale una sostanza fusibile a 109-110° che è dibromopiridina la quale ha, sebbene in debolissimo grado, ancora proprietà basiche.

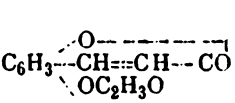
241. **A. W. Hofmann** — *Sull'olio di senape angelilico*, p. 990.

Dall'azione dell'ammoniaca sul bromuro di amilene l'autore ha ottenuto un miscuglio di molte basi; la porzione bollente sotto 120° trattata convenientemente col solfuro di carbonio ha dato nn liquido bollente a 190°, colle proprietà di un olio di senape e della formola C_6H_9NS dell'olio di senape angelilico; questo con ammoniaca dà la solfurea corrispondente fusibile a 103°.

L'autore in questo studio ha avuto anche per le mani la crotonilamina, la quale bolle tra 75 e 80°

242. **F. Tiemann e C. L. Reimer** — *Sopra l'umbelliferone ed alcuni suoi derivati*, p. 993.

Il prodotto preparato da uno degli autori insieme a Lewy :

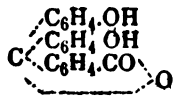


per l'azione dell'anidride acetica e acetato sodico sulla aldeide resorcilica, ha la composizione centesimale dell'acetumbelliferone. Gli autori avendo fatto ora uno studio comparativo sono arrivati all'identità dei due corpi.

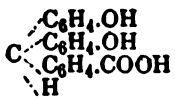
Con questa occasione hanno inoltre studiato l'umbelliferone stesso e ne hanno preparato i derivati acetilico e metilico. Per l'azione delle soluzioni al-

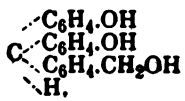
il ftalofenone con eliminazione di acqua; ma se invece lo si riduce nella soluzione alcalina stessa con polvere di zinco si ottiene l'acido trifenilmetancarbonico $C_6H_4<^{C(C_6H_5)_2H}_{COOH}$ fusibile a 155-157°, dal quale per mezzo della fusione colla barite si ha trifenilmetane.

Il ftalofenone essendo dunque la difenilftalide, la fenolftaleina si può scrivere: $C_6H_4<^{C(C_6H_4.OH)_2}_{CO}>O$ o meglio:



La ftalina e il ftalol sarebbero.





172. **J. Hessert** — *Sull'alcool ftalico*, p. 646.

Questo lavoro è la continuazione di quello sulla ftalide (Gazz. chim. t. VIII, p. 492).

Per l'azione dell'amalgama di sodio sopra la soluzione acetica di cloruro di ftalile, l'autore ottenne l'alcool ftalico $C_6H_4{}^{CH_2OH}_{CH_2OH}$, che si fonde a 56-62°, l'etere acetilico si fonde a 37° e può esser distillato. L'alcool ftalico con HI e fosforo dà ortoxilene; con l'acido cloridrico secco $C_6H_4(CH_2Cl)_2$.

173. **E. Salkowski e H. Salkowski** — *Ancora sui prodotti di putrefazione delle sostanze albuminoidi*, p. 648.

Nei prodotti di putrefazione di alcune sostanze albuminoidi gli autori hanno trovato acido fenilpropionico, acido fenilacetico, un acido aromatico $C_8H_8O_3$, acido succinico, acidi grassi più elevati, una sostanza organica solforata, indol, fenol e lo skatol di Brieger.

174. **E. Salkowski e H. Salkowski** — *Comportamento degli acidi fenilacetico e fenilpropionico nell'organismo*, p 658.

L'acido fenilpropionico si ossida completamente nell'organismo in acido benzoico, che va a trovarsi nell'urina sotto la forma di acido ippurico; l'acido fenilacetico invece non si ossida ma forma invece un acido ippurico corrispondente, *l'acido fenaceturico* $C_{10}H_{11}NO_3$ che si fonde a 148°, si decompone coll'acido cloridrico in acido fenilacetico e glicocolla e che quindi si può rappresentare colla formola:

$$\begin{array}{l} CO.CH_2.C_6H_5 \\ | \\ NH.CH_2.COOH. \end{array}$$

175. **W. S. Bennett e H. B. Hill** — *Sull'acido dicloracrilico dall'acido mucoclorico*, p. 655.

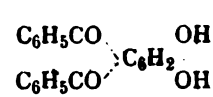
Gli autori preparano l'acido mucoclorico modificando leggermente il processo di Beilstein, in modo ad avere un rendimento maggiore; quest'acido per l'azione degli alcali si decompone in acido formico ed un acido dicloracrilico (85-90 % della quantità teoretica) fusibile a 85-86° e diverso dall'acido β- dicloracrilico ottenuto da Wallach dalla clorallide. Gli autori lo chiamano per ora acido α- dicloracrilico.

176. **H. B. Hill** — *Per la storia degli acidi acrilici disostituiti*, p. 658.

177. **O. Doebner e W. Wolff** — *Sintesi di ossichetoni per l'introduzione dei radicali acidi nei fenoli*, p. 661.

Questa memoria è la continuazione di altre.

Facendo agire il cloruro di alluminio sopra un miscuglio di cloruro di benzoile e l'etere benzoilico dell'idrochinone, e poi saponificando, gli autori hanno ottenuto l'ossichetone:



fusibile a 207° e cristallizzabile dall'alcool bollente in aghi gialli; il derivato dibenzoilico si fonde a 146°.

178. **A. Pinner** — *Sunto dei lavori di chimica pubblicati nei periodici tedeschi*, p. 663.

179. **A. Kopp** — *Corrispondenza da Parigi*, p. 667.

180. **W. Michler** — *Corrispondenza da Zurigo*, p 674.

181. **H. Schiff** — *Corrispondenza da Torino*, p. 682.

182, 183, 184. **G. Wagner** — *Corrispondenza da Pietroburgo*, p. 686, 689, 696.

185. **E. Baumann** — *Resoconto di chimica fisiologica*, p. 699.

186, 187. **R. Biedermann** — *Resoconto delle Priorità*, p. 707, 711.

188. **W. Smith** — *Sull'azione del tricloruro di antimonio e tetracloruro di stagno sulla naftalina ed altri idrocarburi aromatici* p. 720.

In questa comunicazione preliminare l'autore dice che oltre dei corpi che ha già descritto formantisi nell'azione di quei cloruri su alcuni idrocarburi, se ne producono degli altri, cristallini, che sono prodotti di addizione o di sostituzione e che si riserba a studiare.

189. **C. Melle e P. Schoop** — *Ricerche sopra un residuo di anilina*, p. 722.

Avendo esaminato un residuo ottenuto dalla purificazione dell'anilina grezza, gli autori vi hanno trovato paratoluilendiamina fusibile a 99° la quale si deposita dal liquido col lungo riposo, e la parte liquida contiene una toluilendiamina che rimane liquida forse per la presenza di corpi estranei o anche può essere isomera della prima.

190. **C. Hell e O. Mühlhäuser** — *Sui prodotti di addizione dell'acido acetico con bromo e acido bromidrico*, p. 727.

191. **C. Hell e O. Mühlhäuser** — *Sopra un prodotto di addizione dell'acido acetico con bromo e acido cloridrico e sopra il potere assorbente dell'acido acetico per gli acidi bromidrico e cloridrico*, p. 732.

192. **C. Hell e O. Mühlhäuser** — *Azione del bromo sull'acido acetico*, p. 735.

193. **A. Naumann** — *Sull'idrato di cloral*, p. 738.

L'autore ha costatato che l'idrato di cloral si decompone nella distillazione in acqua e cloral. Il suo modo di esperimentare è fondato su ciò che il cloral bollendo a 94°,5 e l'acqua a 100°, sospendendo ad un certo punto la distillazione ed analizzando il distillato ed il residuo, nel primo si deve trovare un eccesso di cloro (dovuto al cloral) e nel secondo un eccesso di acqua.

La distillazione è stata fatta sotto diverse condizioni.

194. **J. Donath** — *Il calorico specifico dell'ossido-ossidulo di uranio e il peso atomico del metallo*, p. 742.

L'autore ha determinato il calorico specifico di quest'ossido e ne ha dedotto come peso atomico dell'uranio 120, con che l'ossido-ossidulo si deve rappresentare colla formola Ur_3O_4, e gli altri ossidi UrO e Ur_2O_3.

L'autore finisce con alcune considerazioni sul calorimetro a ghiaccio di Bunsen.

195. **J. Donath** — *Notizie sulla prepazione del bario dalla sua amalgama*, p. 745.

196. **S. Hoogewerff e W. A. van Dorp** — *Ossidazione della chinolina con permanganato potassico*, p. 747.

Gli autori ossidando la chinolina dal catrame con permanganato, hanno ottenuto un acido dicarbopiridinico $C_7H_5NO_4$ fusibile a 222-225°, diverso dai tre preparati da Ramsay per l'ossidazione dalla picolina e lutidina, e da un altro fusibile a 254° ottenuto dagli stessi autori dall'acido tricarbopiridinico, e sul quale, sarà fra poco fatta una comunicazione.

Dewar dalla chinolina e permanganato, ma in altre proporzioni, ottenne un acido $C_9H_9NO_3$.

197. **H. Conrad** — *Preparazione di derivati organici mono e bisostituiti dell'acido malonico*, p. 749.

L'autore, dopo aver detto qualche parola sul suo processo operatorio per avere l'acido e l'etere malonico, descrive gli acidi etil- e dietilmalonico, e benzilmalonico, e gli eteri corrispondenti, ottenuti per l'azione dei ioduri dei radicali alcoolici sui composti sodici dell'etere malonico.

Per l'azione dell'etere clorocarbonico sul composto monosodico si forma l'etere dell'acido formiltricarbonico $CH.(COOC_2H_5)_3$ e per l'azione dell'etere monocloracetico l'etere dell'ac. eteniltricarbonico $CH\begin{matrix}(COOC_2H_5)_2\\CH_2.COOC_2H_5\end{matrix}$

198. **H. Schmoeger** — *Sull'argomento della possibilità di rendere superfluo l'acido carbonico dell'aria alle piante contenenti clorofilla, non saprofitiche nè parassitiche, per mezzo della somministrazione di sostanze organiche*, p. 753.

199. **B. van der Meulen** — *Un nuovo nitrito di rame*, p. 758.

Mescolando quantità equivalenti di nitrito potassico e solfato di rame, e aggiungendo alcool, si ha un precipitato di solfato potassico e idrato di rame mentre resta nella soluzione e si può ottenere per lo svaporamento il composto $Cu(NO_2)_2.3CuO_2H_2$.

200. **F. Beilstein e L. Jawein** — *Sulla determinazione quantitativa del cadmio*, p. 759,

201. **C. Willgerodt** — *Azione della potassa alcolica sull'α- dinitroclorobenzina,* p. 762.

Sciogliendo la α- dinitroclorobenzina in un alcool ed aggiungendo la quantità calcolata di potassa sciolta nello stesso alcool, l'autore ha ottenuto gli eteri corrispondenti della α- dinitrofenol; egli descrive gli eteri metilico, etilico, propilico, isoamilico, allilico, monoglicerinico e fenilico.

202. **C. Willgerodt** — *Azione di sostanze basiche sull' α- dinitroclorobenzina sciolta nel solfuro di carbonio,* p. 768.

Per l'azione di potassa alcolica sull'α- dinitroclorobenzina sciolta nel solfuro di carbonio, si forma il solfuro di m- dinitrofenile fusibile a 193°; invece per l'azione dell'ammoniaca, anilina, ecc.... si formano prodotti esplosivi che l'autore si riserba di studiare.

203. **H. König** — *Azione dell' acido cianidrico e acido cloridrico sull'etere etilico dell'acido metilacetilacetico,* p. 768.

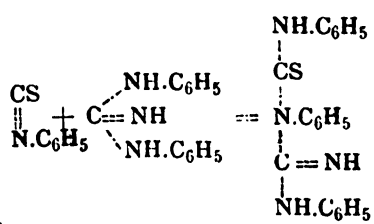
Come Demarçay ha mostrato che l'etere acetilacetico assorbe una molecola di acido cianidrico e dà un acido per l'azione dell'acido cloridrico, così l'autore dall'omologo superiore cioè l'etere etilico dell'acido metilacetilacetico, ha ottenuto l'acido ossiadipinico.

204. **H. Köhler** — *Contribuzioni alla storia dei prodotti di sostituzione del cloruro di azoto,* p. 770.

205. **B. Rathke** — *Sulle solfuree aromatiche,* p. 772.

206. **B. Rathke** — *Azione dell'olio di senape fenilico sulla difenilguanidina,* p. 774.

L'autore per preparare prodotti di sostituzione della tiodiciandiamina, ottenuta da lui stesso qualche tempo fa, ha fatto agire gli olii di senape sulle guanidine sostituite; così dall'olio di senape fenilico e difenilguanidina a freddo ha avuto:



che si fonde a 150°.

A caldo la reazione è più complicata e si ha defenilurea e i solfocianati di due basi, l'una solforata e l'altra no, che l'autore non ha ancora studiato.

207. **B. Rathke** — *Sulla biguanide,* p. 776.

208. **K. Heumann** — *Preparazione ed analisi dell'oltremare potassico,* p. 784.

209. **H. F. Wiebe** — *Relazione tra il punto di ebollizione e il punto di fusione delle sostanze solide,* p. 788.

210. **E. Fischer e O. Fischer** — *Osservazioni sulla memoria di O. Doebner sul verde malachite,* p. 791.

211. **E. Fischer e O. Fischer** — *Sulle materie coloranti del gruppo della rosanilina,* p. 796.

212. **E. Baumann e L. Brieger** — *Sul paracresol,* p. 804.

Gli autori, partendo da paracresol puro, hanno dimostrato che il metodo oggi adoperato per dosare questo composto nei prodotti di putrefazione delle sostanze albuminoidi non è esatto, poichè per l'azione dell'acqua di bromo su di esso si formano anche dei prodotti solubili che non vengono quindi pesati.

213. **E. Baumann e C. Preusse** — *Sull'acido bromofenilmercapturico*, p. 806.

214. **O. Doebner** — *Sopra una serie di diamine terziarie omologhe osservate nell'industria di metilanilina*, p. 810.

215. **S. Gabriel e A. Micael** — *Sull'acido benzilmetilglicolico*, p 814.

Gli autori hanno preparato quest'acido facendo agire il cianuro potassico sul composto del fenilacetone col bisolfito, e trattando poi con acido cloridrico. Si fonde a 97-99°; coll'acido solforico concentrato si decompone in ossido di carbonio e probabilmente fenilacetone; coll'acido cloridrico e fosforo rosso in un olio non acido e piccole quantità di una sostanza oleosa solubile in ammoniaca, non ancora esaminata.

216. **C. Schall** — *Sugli acidi ossitoluici preparabili per mezzo della reazione col tetracloruro di carbonio dai tre cresoli, e sulla loro ossidazione in acidi ossiftalici*, p. 816.

Per questo lavoro, che contiene molti dettagli e si presta poco ad esser suntato, rimandiamo alla memoria originale.

217. **A. Kopp** — *Corrispondenza da Parigi*, p. 837.

218, 219. **R. Gerstl** — *Corrispondenza da Londra*, p. 845, 850

220. **G. Wagner** — *Corrispondenza da Pietroburgo*, p. 852.

221. **R. Biedermann** — *Resoconto delle privative*, p. 858.

222. **H. Kopp** — *Sulla fissazione dei pesi atomici e l'impiego dell'isomorfismo per questo scopo*, p. 868.

223. **C. Rössler** — *Sopra una nuova determinazione del manganese coll'impiego del processo di Volhard per l'argento*, p. 925.

224. **G. Lung** - *Sulla quantità di acido solforico contenuta nel vino*, p. 928.

225 **O. N. Witt** — *Sopra nuove materie coloranti*, p. 931.

226. **G. Ramme** — *Sui solfuri di fosforo*, p. 940.

L'autore ottenne il pentasolfuro cristallizzato, scaldando a 210° in tubo chiuso lo zolfo e il fosforo sciolti nel solfuro di carbonio; in nessuna condizione potè ottenere il trisolfuro e tanto meno il P_4S_3 di Lemoine; invece quando si mette meno zolfo si ottiene sempre il disolfuro PS_2 (o P_2S_4) il quale si fonde a 296-298° e non a 248-249° come dice Seiler.

L'autore crede che esistano soltanto i solfuri PS_2(o P_2S_4) e P_2S_5.

227. **A. Ladenburg** — *Atropina artificiale*, p. 941.

L'autore ha fatto un primo passo per la sintesi dell'atropina, poichè, partendo da ciò che essa colla barite o acido cloridrico si decompone, assorbendo acqua, in acido tropico e tropina, ha tentato di ricostituire l'atropina da questi prodotti di decomposizione; e difatti scaldando a 100° con HCl diluito il tropato di tropina, ottenne atropina artificiale con tutti i caratteri della naturale.

228. **A. Ladenburg.** — *Sulla tropidina*, p. 944.

Scaldando la tropina con acido cloridrico concentrato a 180° si for-

ma una nuova base terziaria $C_8H_{13}N$ bollente a 162-163°, che l'autore chiama tropidina; ha odore simile alla coniina dalla quale differisce per 2 atomi di idrogeno in meno.

229. **A. Ladenburg** — *Sopra alcuni derivati dell'acido tropico*, p. 947.

L'acido tropico scaldato da solo a 160° o con acido cloridrico, dà uno sciroppo che l'autore ammette essere una anidride interna che chiama tropide.

Dal tropato d'argento e ioduro di etile si ottiene l'etere, come sciroppo incristallizzabile.

Per l'azione del porcloruro di fosforo sull'acido tropico e successivo trattamento con acqua, si ha l'acido cloroidroatropico $C_9H_7ClO_2$ in aghi fusibili a 85°.

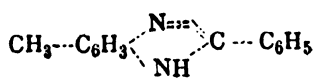
230. **A. Ladenburg** — *Sulla diisobutilamina*, p. 948.

L'autore l'ha ottenuto, insieme ad un pò di tributilamina, per l'azione dell'ammoniaca alcoolica sul bromuro di isobutile; bolle a 135-137° e non a 120-122° come dice Reimer; la nitrosodiisobutilina bolle a 213-216°, e si solidifica in un miscuglio frigorifero per fondersi già sotto 0°.

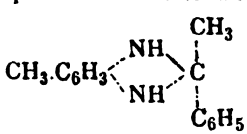
La tributilamina bolle a 180-186° (Reimer 177-180°).

231 **A. Ladenburg e L. Bügheimer** — *Derivati dell' ortotoluilendiamina*, p. 951.

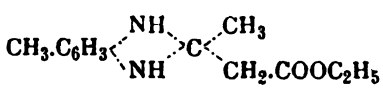
L'acetofenone si comporta colle diamine aromatiche in modo differente delle aldeidi. Così scaldando a 180° l'acetofenone con l'ortotoluilendiamina, invece di formarsi, secondo la reazione delle aldeidi, il corpo $C_{23}H_{22}N_2$, si ottiene la base:



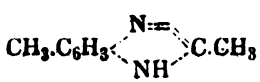
fusibile a 210°; anzi è probabile l'esistenza di un composto intermedio:



Un composto intermediario analogo è stato riscontrato dagli autori nell'azione dell'etere acetilacetico sull'ortotoluilendiamina, poichè si forma dapprima il corpo:



fusibile a 82°; esso scaldato verso 116° si trasforma in etere acetico ed etenilitoluilendiamina fusibile a 198-199°:



232. **M. Rosenfeld** — *Contribuzioni alla storia del cloruro ramoso*, p. 954.

233. **O. Widmann** — *Azione del cloro sul cloruro dell'acido naftalin-β-sulfonico, e sopra una nuova tricloronaftalina*, p. 959.

Facendo agire 2 molecole di cloro sopra una del cloruro acido in soluzione nel cloroformio, si ha una sostanza cristallizzata fusibile a 131° che è il tetracloruro $(C_{10}H_7.SO_2Cl)Cl_4$, ed un liquido oleoso; il tetracloruro colla potassa alcoolica dà un acido dicloronaftalinsulfonico. La sostanza oleosa si comporta egualmente.

Facendo agire invece una sola molecola di cloro si ottiene un prodotto che non vuole cristallizzare, ma che sarà in massima parte tetracloruro, poichè trattato con potassa alcoolica, ed il sale potassico con percloruro di fosforo, dà il cloruro $C_{10}H_5Cl_2.SO_2Cl$ fusibile a 133° ed identico con quello che si ottiene operando nello stesso modo sul tetracloruro cristallizzato.

Trattando moderatamente con percloruro di fosforo il cloruro dell'acido dicloronaftalinsulfonico, si ha una nuova tricloronaftalina, che l'autore designa con δ fusibile a 56°.

234. **O. Widmann** — *Sopra un acido dicloronaftalin-β-sulfonico*, p. 963.

Il cloruro fusibile a 133°, di cui nella memoria precedente, scaldato con acqua dà l'acido corrispondente. L'autore ne descrive alcuni sali e l'amide.

235. **R. Maly** — *Sulla nitrososulfoidantoina*, p. 967.

Trattando la sulfoidantoina con acido nitrico o nitroso, si forma il nitrosoderivato $CS{}^{NHCO}_{NHCH(NO)}$, che è una polvere cristallina, bianca giallognola. Con proporzioni diverse di alcali, dà composti diversamente colorati, che non sono però veri sali o prodotti di sostituzione. Composti simili si ottengono cogli ossidi di bario, di argento e di ferro al minimo.

236. **R. Andreasch** — *Sulla decomposizione del formiato di ammonio ad elevata temperatura*, p. 973.

L'autore ha costatato che è falso quanto si è detto sin'ora, cioè che il formiato di ammonio nella distillazione si decompone in acido cianidrico e acqua. Esso si comporta invece come tutti i sali d'ammonio degli altri acidi grassi.

237. **C. Böttinger** — *Sopra una nuova base* $C_{19}H_{18}N_2$, p. 975.

Questa base di cui l'autore ha parlato nelle anteriori comunicazioni, si combina direttamente colla benzina in un composto $C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_6$ fusibile a 104-105° e che si decompone con acido cloridrico in benzina e cloridrato della base.

Il punto di fusione della base è molto difficile a determinare poichè non si può riuscire a togliere le ultime tracce di umidità; sembra che sia tra 75-78°.

L'autore non ha potuto più ottenere l'altra base di cui parlò in una comunicazione precedente, della stessa composizione della $C_{19}H_{18}N_2$; egli crede che per l'azione del cloruro di clorobenzile sull'anilina si formi dapprima:

$$C_6H_5.CH{}^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$$

il quale in seguito, a simiglianza dell'idrazobenzina, in presenza dell'acido cloridrico formantesi nella reazione si trasformi nell'isomero:

$$C_6H_5.CH\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}.$$

E. v. Sommaruga — *Sull'azione dell'ammoniaca sui chinoni*, p. 979.

L'autore, dall'azione dell'ammoniaca sull'isatina, è stato condotto a studiare l'azione dell'ammoniaca sui chinoni; egli fa alcune considerazioni sulla struttura di questi ultimi.

239. **W. Koenigs** — *Ossidazione con permanganato potassico della chinolina dalla cinconina*, p. 983.

L'autore vedendo che Hoogewerff e van Dorp lavorano nello stesso senso, comunica i risultati avuti sin'ora, cioè che si forma acido dicarbopiridinico, e niente di tutto quello che dice Dewar di aver trovato.

240 **A. W. Hofmann** — *Sulla piperidina e piridina*, p. 984.

Scaldando a 200-220° una soluzione di cloridrato di piperidina con eccesso di bromo, si svolge acido bromidrico e si forma, insieme a piccole quantità di basi bromurate non studiate, un pò di bromoformio ed una sostanza $C_5H_3Br_2NO$, che si scioglie in acido cloridrico e negli alcali, dà un cloroplatinato, un derivato argentico ed un composto metilico, per cui l'autore crede che contenga l'ossidrile e che forse debba rappresentarsi come un derivato della piridina.

La piridina nelle stesse condizioni dà pure acido bromidrico, un pò di bromoformio, piccole quantità di un olio bollente a 170° e che sarà probabilmente monobromopiridina, e come prodotto principale una sostanza fusibile a 109-110° che è dibromopiridina la quale ha, sebbene in debolissimo grado, ancora proprietà basiche.

241. **A. W. Hofmann** — *Sull'olio di senape angelilico*, p. 990.

Dall'azione dell'ammoniaca sul bromuro di amilene l'autore ha ottenuto un miscuglio di molte basi; la porzione bollente sotto 120° trattata convenientemente col solfuro di carbonio ha dato nn liquido bollente a 190°, colle proprietà di un olio di senape e della formola C_6H_9NS dell'olio di senape angelilico; questo con ammoniaca dà la solfurea corrispondente fusibile a 103°.

L'autore in questo studio ha avuto anche per le mani la crotonilamina, la quale bolle tra 75 e 80°

242. **F. Tiemann e C. L. Reimer** — *Sopra l'umbelliferone ed alcuni suoi derivati*, p. 993.

Il prodotto preparato da uno degli autori insieme a Lewy :

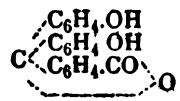
$$C_6H_3\begin{matrix}O\\OC_2H_3O\end{matrix}\!\!>CH{=}CH{-}CO$$

per l'azione dell'anidride acetica e acetato sodico sulla aldeide resorcilica, ha la composizione centesimale dell'acetumbelliferone. Gli autori avendo fatto ora uno studio comparativo sono arrivati all'identità dei due corpi.

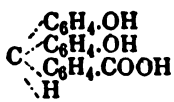
Con questa occasione hanno inoltre studiato l'umbelliferone stesso e ne hanno preparato i derivati acetilico e metilico. Per l'azione delle soluzioni al-

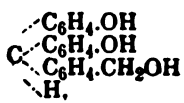
il ftalofenone con eliminazione di acqua; ma se invece lo si riduce nella soluzione alcalina stessa con polvere di zinco si ottiene l'acido trifenilmetancarbonico $C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)_2H\\COOH\end{cases}$ fusibile a 155-157°, dal quale per mezzo della fusione colla barite si ha trifenilmetane.

Il ftalofenone essendo dunque la difenilftalide, la fenolftaleina si può scrivere: $C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_4.OH)_2\\CO\end{cases}O$ o meglio:



La ftalina e il ftalol sarebbero.





172. **J. Messert** — *Sull'alcool ftalico*, p. 646.

Questo lavoro è la continuazione di quello sulla ftalide (Gazz. chim. t. VIII, p. 492).

Per l'azione dell'amalgama di sodio sopra la soluzione acetica di cloruro di ftalile, l'autore ottenne l'alcool ftalico $C_6H_4\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}$, che si fonde a 56-62°; l'etere acetilico si fonde a 97° e può esser distillato. L'alcool ftalico con HI e fosforo dà ortoxilene; con l'acido cloridrico secco $C_6H_4(CH_2Cl)_2$.

173. **E. Salkowski e H. Salkowski** — *Ancora sui prodotti di putrefazione delle sostanze albuminoidi*, p. 648.

Nei prodotti di putrefazione di alcune sostanze albuminoidi gli autori hanno trovato acido fenilpropionico, acido fenilacetico, un acido aromatico $C_8H_8O_2$, acido succinico, acidi grassi più elevati, una sostanza organica solforata, indol, fenol e lo skatol di Brieger.

174. **E. Salkowski e H. Salkowski** — *Comportamento degli acidi fenilacetico e fenilpropionico nell'organismo*, p 658.

L'acido fenilpropionico si ossida completamente nell'organismo in acido benzoico, che va a trovarsi nell'urina sotto la forma di acido ippurico; l'acido fenilacetico invece non si ossida ma forma invece un acido ippurico corrispondente, *l'acido fenaceturic*o $C_{10}H_{11}NO_3$ che si fonde a 148°, si decompone coll'acido cloridrico in acido fenilacetico e glicocolla e che quindi si può rappresentare colla formola:

$$\begin{matrix}CO.CH_2.C_6H_5\\|\\NH.CH_2.COOH.\end{matrix}$$

175. **W. S. Bennett e H. B. Hill** — *Sull'acido dicloracrilico dall'acido mucoclorico*, p. 655.

Gli autori preparano l'acido mucoclorico modificando leggermente il processo di Beilstein, in modo ad avere un rendimento maggiore; quest'acido per l'azione degli alcali si decompone in acido formico ed un acido dicloracrilico (85-90 % della quantità teoretica) fusibile a 85-86° e diverso dall'acido β- dicloracrilico ottenuto da Wallach dalla cloralide. Gli autori lo chiamano per ora acido α- dicloracrilico.

176. **H. B. Hill** — *Per la storia degli acidi acrilici disostituiti*, p. 658.

177 **O. Doebner e W. Wolff** — *Sintesi di ossichetoni per l'introduzione dei radicali acidi nei fenoli*, p. 661.

Questa memoria è la continuazione di altre.

Facendo agire il cloruro di alluminio sopra un miscuglio di cloruro di benzoile e l'etere benzoilico dell'idrochinone, e poi saponificando, gli autori hanno ottenuto l'ossichetone:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix} \!\!>\!\! C_6H_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

fusibile a 207° e cristallizzabile dall'alcool bollente in aghi gialli; il derivato dibenzoilico si fonde a 146°.

178. **A. Pinner** — *Sunto dei lavori di chimica pubblicati nei periodici tedeschi*, p. 663.

179. **A. Kopp** — *Corrispondenza da Parigi*, p. 667.

180. **W. Michler** — *Corrispondenza da Zurigo*, p 674.

181. **H. Schiff** — *Corrispondenza da Torino*, p. 682.

182. 183, 184. **G. Wagner** — *Corrispondenza da Pietroburgo*, p. 686, 689, 696.

185. **E. Baumann** — *Resoconto di chimica fisiologica*, p. 699.

186, 187. **R. Biedermann** — *Resoconto delle Priorities*, p. 707. 711.

188. **W. Smith** — *Sull'azione del tricloruro di antimonio e tetracloruro di stagno sulla naftalina ed altri idrocarburi aromatici* p. 720.

In questa comunicazione preliminare l'autore dice che oltre dei corpi che ha già descritto formantisi nell'azione di quei cloruri su alcuni idrocarburi, se ne producono degli altri, cristallini, che sono prodotti di addizione o di sostituzione e che si riserba a studiare.

189. **C. Melle e P. Schoop** — *Ricerche sopra un residuo di anilina*, p. 723.

Avendo esaminato un residuo ottenuto dalla purificazione dell'anilina grezza, gli autori vi hanno trovato paratoluilendiamina fusibile a 99° la quale si deposita dal liquido col lungo riposo, e la parte liquida contiene una toluilendiamina che rimane liquida forse per la presenza di corpi estranei o anche può essere isomera della prima.

190. **C. Hell e O. Mühlhäuser** — *Sui prodotti di addizione dell'acido acetico con bromo e acido bromidrico*, p. 727.

191. **C. Hell e O. Mühlhäuser** — *Sopra un prodotto di addizione dell'acido acetico con bromo e acido cloridrico e sopra il potere assorbente dell'acido acetico per gli acidi bromidrico e cloridrico*, p. 732.

192. **C. Hell e O. Mühlhäuser** — *Azione del bromo sull' acido acetico*, p. 735.

193. **A. Naumann** — *Sull'idrato di cloral*, p. 738.

L'autore ha costatato che l' idrato di cloral si decompone nella distillazione in acqua e cloral. Il suo modo di esperimentare è fondato su ciò che il cloral bollendo a 94°,5 e l' acqua a 100°, sospendendo ad un certo punto la distillazione ed analizzando il distillato ed il residuo, nel primo si deve trovare un eccesso di cloro (dovuto al cloral) e nel secondo un eccesso di acqua.

La distillazione è stata fatta sotto diverse condizioni.

194. **J. Donath** — *Il calorico specifico dell'ossido-ossidulo di uranio e il peso atomico del metallo*, p. 742.

L'autore ha determinato il calorico specifico di quest'ossido e ne ha dedotto come peso atomico dell' uranio 120, con che l'ossido-ossidulo si deve rappresentare colla formola Ur_3O_4, e gli altri ossidi UrO e Ur_2O_3.

L'autore finisce con alcune considerazioni sul calorimetro a ghiaccio di Bunsen.

195. **J. Donath** — *Notizie sulla prepazione del bario dalla sua amalgama*, p. 745.

196. **S. Hoogewerff e W. A. van Dorp** — *Ossidazione della chinolina con permanganato potassico*, p. 747.

Gli autori ossidando la chinolina dal catrame con permanganato, hanno ottenuto un acido dicarbopiridinico $C_7H_5NO_4$ fusibile a 222-225°, diverso dai tre preparati da Ramsay per l' ossidazione dalla picolina e lutidina, e da un altro fusibile a 254° ottenuto dagli stessi autori dall'acido tricarbopiridinico, e sul quale, sarà fra poco fatta una comunicazione.

Dewar dalla chinolina e permanganato, ma in altre proporzioni, ottenne un acido $C_9H_9NO_3$.

197. **M. Conrad** — *Preparazione di derivati organici mono e bisostituiti dell'acido malonico*, p. 749.

L'autore, dopo aver detto qualche parola sul suo processo operatorio per avere l' acido e l'etere malonico, descrive gli acidi etil- e dietilmalonico, e benzilmalonico, e gli eteri corrispondenti, ottenuti per l' azione dei ioduri dei radicali alcoolici sui composti sodici dell'etere malonico.

Per l'azione dell'etere clorocarbonico sul composto monosodico si forma l'etere dell'acido formiltricarbonico $CH.(COOC_2H_5)_3$ e per l'azione dell'etere monocloracetico l' etere dell'ac. eteniltricarbonico $CH\begin{matrix}(COOC_2H_5)_2\\CH_2.COOC_2H_5\end{matrix}$

198. **M. Schmoeger** — *Sull'argomento della possibilità di rendere superfluo l' acido carbonico dell'aria alle piante contenenti clorofilla, non saprofitiche nè parassitiche, per mezzo della somministrazione di sostanze organiche*, p. 753.

199. **B. van der Meulen** — *Un nuovo nitrito di rame*, p. 758.

Mescolando quantità equivalenti di nitrito potassico e solfato di rame, e aggiungendo alcool, si ha un precipitato di solfato potassico e idrato di rame mentre resta nella soluzione e si può ottenere per lo svaporamento il composto $Cu(NO_2)_2.3CuO_2H_2$.

200. **F. Beilstein e L. Jawein** — *Sulla determinazione quantitativa del cadmio*, p. 759.

201. **C. Willgerodt** — *Azione della potassa alcolica sull'α- dinitroclorobenzina,* p. 762.

Sciogliendo la α- dinitroclorobenzina in un alcool ed aggiungendo la quantità calcolata di potassa sciolta nello stesso alcool, l'autore ha ottenuto gli eteri corrispondenti della α- dinitrofenol; egli descrive gli eteri metilico, etilico, propilico, isoamilico, allilico, monoglicerinico e fenilico.

202. **C. Willgerodt** — *Azione di sostanze basiche sull' α- dinitroclorobenzina sciolta nel solfuro di carbonio,* p. 768.

Per l'azione di potassa alcolica sull'α- dinitroclorobenzina sciolta nel solfuro di carbonio, si forma il solfuro di m- dinitrofenile fusibile a 193°; invece per l'azione dell'ammoniaca, anilina, ecc.... si formano prodotti esplosivi che l'autore si riserba di studiare.

203. **H. König** — *Azione dell' acido cianidrico e acido cloridrico sull'etere etilico dell'acido metilacetilacetico,* p. 768.

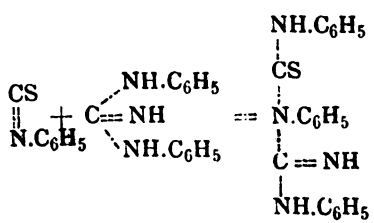
Come Demarçay ha mostrato che l'etere acetilacetico assorbe una molecola di acido cianidrico e dà un acido per l'azione dell'acido cloridrico, così l'autore dall'omologo superiore cioè l'etere etilico dell'acido metilacetilacetico, ha ottenuto l'acido ossiadipinico.

204. **H. Köhler** — *Contribuzioni alla storia dei prodotti di sostituzione del cloruro di azoto,* p. 770.

205. **B. Rathke** — *Sulle solfuree aromatiche,* p. 772.

206. **B. Rathke** — *Azione dell'olio di senape fenilico sulla difenilguanidina,* p. 774.

L'autore per preparare prodotti di sostituzione della tiodiciandiamina, ottenuta da lui stesso qualche tempo fa, ha fatto agire gli olii di senape sulle guanidine sostituite; così dall'olio di senape fenilico e difenilguanidina a freddo ha avuto:



che si fonde a 150°.

A caldo la reazione è più complicata e si ha defenilurea e i solfocianati di due basi, l'una solforata e l'altra no, che l'autore non ha ancora studiato.

207. **B. Rathke** — *Sulla biguanide,* p. 776.

208. **K. Heumann** — *Preparazione ed analisi dell'oltremare potassico,* p. 784.

209. **H. F. Wiebe** — *Relazione tra il punto di ebollizione e il punto di fusione delle sostanze solide,* p. 788.

210. **E. Fischer e O. Fischer** — *Osservazioni sulla memoria di O. Doebner sul verde malachite,* p. 791.

211. **E. Fischer e O. Fischer** — *Sulle materie coloranti del gruppo della rosanilina,* p. 796.

212. **E. Baumann e L. Brieger** — *Sul paraeresol,* p. 804.

Gli autori, partendo da paracresol puro, hanno dimostrato che il metodo oggi adoperato per dosare questo composto nei prodotti di putrefazione delle sostanze albuminoidi non è esatto, poichè per l'azione dell'acqua di bromo su di esso si formano anche dei prodotti solubili che non vengono quindi pesati.

213. **E. Baumann e C. Preusse** — *Sull'acido bromofenilmercapturico*, p. 806.

214. **O. Doebner** — *Sopra una serie di diamine terziarie omologhe osservate nell'industria di metilanilina*, p. 810.

215. **S. Gabriel e A. Micael** — *Sull'acido benzilmetilglicolico*, p 814.

Gli autori hanno preparato quest'acido facendo agire il cianuro potassico sul composto del fenilacetone col bisolfito, e trattando poi con acido cloridrico. Si fonde a 97-99°; coll'acido solforico concentrato si decompone in ossido di carbonio e probabilmente fenilacetone; coll'acido cloridrico e fosforo rosso in un olio non acido e piccole quantità di una sostanza oleosa solubile in ammoniaca, non ancora esaminata.

216. **C. Schall** — *Sugli acidi ossitoluici preparabili per mezzo della reazione col tetracloruro di carbonio dai tre cresoli, e sulla loro ossidazione in acidi ossiftalici*, p. 816.

Per questo lavoro, che contiene molti dettagli e si presta poco ad esser suntato, rimandiamo alla memoria originale.

217. **A. Kopp** — *Corrispondenza da Parigi*, p. 837.

218, 219. **R. Gerstl** — *Corrispondenza da Londra*, p. 845, 850

220. **G. Wagner** — *Corrispondenza da Pietroburgo*, p. 852.

221. **R. Biedermann** — *Resoconto delle privative*, p. 858.

222. **H. Kopp** — *Sulla fissazione dei pesi atomici e l' impiego dell'isomorfismo per questo scopo*, p. 868.

223. **C. Rössler** — *Sopra una nuova determinazione del manganese coll'impiego del processo di Volhard per l'argento*, p. 925.

224. **G. Lung** - *Sulla quantità di acido solforico contenuta nel vino*, p. 928.

225 **O. N. Witt** — *Sopra nuove materie coloranti*, p. 931.

226. **G. Ramme** — *Sui solfuri di fosforo*, p. 940.

L'autore ottenne il pentasolfuro cristallizzato, scaldando a 210° in tubo chiuso lo zolfo e il fosforo sciolti nel solfuro di carbonio; in nessuna condizione potè ottenere il trisolfuro e tanto meno il P_4S_3 di Lemoine; invece quando si mette meno zolfo si ottiene sempre il disolfuro PS_2 (o P_2S_4) il quale si fonde a 296-298° e non a 248-249° come dice Seiler.

L'autore crede che esistano soltanto i solfuri PS_2(o P_2S_4) e P_2S_5.

227. **A. Ladenburg** — *Atropina artificiale*, p. 941.

L'autore ha fatto un primo passo per la sintesi dell'atropina, poichè, partendo da ciò che essa colla barite o acido cloridrico si decompone, assorbendo acqua, in acido tropico e tropina, ha tentato di ricostituire l'atropina da questi prodotti di decomposizione; e difatti scaldando a 100° con HCl diluito il tropato di tropina, ottenne atropina artificiale con tutti i caratteri della naturale.

228. **A. Ladenburg.** — *Sulla tropidina*, p. 944.

Scaldando la tropina con acido cloridrico concentrato a 180° si for-

ma una nuova base terziaria $C_8H_{13}N$ bollente a 162-163°, che l'autore chiama tropidina; ha odore simile alla coniina dalla quale differisce per 2 atomi di idrogeno in meno.

229. **A. Ladenburg** — *Sopra alcuni derivati dell'acido tropico*, p. 947.

L'acido tropico scaldato da solo a 160° o con acido cloridrico, dà uno sciroppo che l'autore ammette essere una anidride interna che chiama tropide.

Dal tropato d'argento e ioduro di etile si ottiene l'etere, come sciroppo incristallizzabile.

Per l'azione del percloruro di fosforo sull'acido tropico e successivo trattamento con acqua, si ha l'acido cloroidroatropico $C_9H_7ClO_2$ in aghi fusibili a 85°.

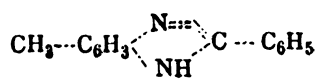
230. **A. Ladenburg** — *Sulla diisobutilamina*, p. 948.

L'autore l'ha ottenuto, insieme ad un pò di tributilamina, per l'azione dell'ammoniaca alcoolica sul bromuro di isobutile; bolle a 135-137° e non a 120-122° come dice Reimer; la nitrosodiisobutilina bolle a 213-216°, e si solidifica in un miscuglio frigorifero per fondersi già sotto 0°.

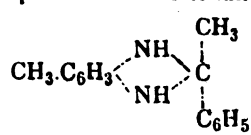
La tributilamina bolle a 180-186° (Reimer 177-180°).

231 **A. Ladenburg e L. Rügheimer** — *Derivati dell' ortotoluilendiamina*, p. 951.

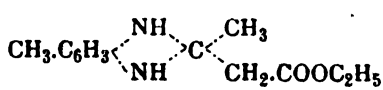
L'acetofenone si comporta colle diamine aromatiche in modo differente delle aldeidi. Così scaldando a 180° l'acetofenone con l'ortotoluilendiamina, invece di formarsi, secondo la reazione delle aldeidi, il corpo $C_{28}H_{22}N_2$, si ottiene la base:



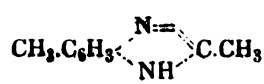
fusibile a 210°; anzi è probabile l'esistenza di un composto intermedio:



Un composto intermediario analogo è stato riscontrato dagli autori nell'azione dell'etere acetilacetico sull'ortotoluilendiamina, poichè si forma dapprima il corpo:



fusibile a 82°; esso scaldato verso 116° si trasforma in etere acetico ed etenil toluilendiamina fusibile a 198-199°:



232. **H. Rosenfeld** — *Contribuzioni alla storia del cloruro ramoso*, p. 954.

233. **O. Widmann** — *Azione del cloro sul cloruro dell'acido naftalin-β-sulfonico, e sopra una nuova tricloronaftalina*, p. 959.

Facendo agire 2 molecole di cloro sopra una del cloruro acido in soluzione nel cloroformio, si ha una sostanza cristallizzata fusibile a 131° che è il tetracloruro $(C_{10}H_7.SO_2Cl)Cl_4$, ed un liquido oleoso; il tetracloruro colla potassa alcoolica dà un acido dicloronaftalinsulfonico. La sostanza oleosa si comporta egualmente.

Facendo agire invece una sola molecola di cloro si ottiene un prodotto che non vuole cristallizzare, ma che sarà in massima parte tetracloruro, poichè trattato con potassa alcoolica, ed il sale potassico con percloruro di fosforo, dà il cloruro $C_{10}H_5Cl_2.SO_2Cl$ fusibile a 138° ed identico con quello che si ottiene operando nello stesso modo sul tetracloruro cristallizzato.

Trattando moderatamente con percloruro di fosforo il cloruro dell'acido dicloronaftalinsulfonico, si ha una nuova tricloronaftalina, che l'autore designa con δ fusibile a 56°.

234. **O. Widmann** — *Sopra un acido dicloronaftalin-β-sulfonico*, p. 963.

Il cloruro fusibile a 133°, di cui nella memoria precedente, scaldato con acqua dà l'acido corrispondente. L'autore ne descrive alcuni sali e l'amide.

235. **R. Maly** — *Sulla nitrososulfoidantoina*, p. 967.

Trattando la sulfoidantoina con acido nitrico o nitroso, si forma il nitrosoderivato $CS{}^{NHCO}_{NHCH(NO)}$, che è una polvere cristallina, bianca giallognola. Con proporzioni diverse di alcali, dà composti diversamente colorati, che non sono però veri sali o prodotti di sostituzione. Composti simili si ottengono cogli ossidi di bario, di argento e di ferro al minimo.

236. **R. Andreasch** — *Sulla decomposizione del formiato di ammonio ad elevata temperatura*, p. 973.

L'autore ha costatato che è falso quanto si è detto sin'ora, cioè che il formiato di ammonio nella distillazione si decompone in acido cianidrico e acqua. Esso si comporta invece come tutti i sali d'ammonio degli altri acidi grassi.

237. **C. Böttinger** — *Sopra una nuova base* $C_{19}H_{18}N_2$, p. 975.

Questa base di cui l'autore ha parlato nelle anteriori comunicazioni, si combina direttamente colla benzina in un composto $C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_6$ fusibile a 104-105° e che si decompone con acido cloridrico in benzina e cloridrato della base.

Il punto di fusione della base è molto difficile a determinare poichè non si può riuscire a togliere le ultime tracce di umidità; sembra che sia tra 75-78°.

L'autore non ha potuto più ottenere l'altra base di cui parlò in una comunicazione precedente, della stessa composizione della $C_{19}H_{18}N_2$; egli crede che per l'azione del cloruro di clorobenzile sull'anilina si formi dapprima:

$$C_6H_5.CH{}^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$$

il quale in seguito, a simiglianza dell'idrazobenzina, in presenza dell'acido cloridrico formantesi nella reazione si trasformi nell'isomero:

$$C_6H_5.CH\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2.\end{matrix}$$

E. v. Sommaruga — *Sull'azione dell'ammoniaca sui chinoni*, p. 979.

L'autore, dall'azione dell'ammoniaca sull'isatina, è stato condotto a studiare l'azione dell'ammoniaca sui chinoni; egli fa alcune considerazioni sulla struttura di questi ultimi.

239. **W. Koenigs** — *Ossidazione con permanganato potassico della chinolina dalla cinconina*, p. 983.

L'autore vedendo che Hoogewerff e van Dorp lavorano nello stesso senso, comunica i risultati avuti sin'ora, cioè che si forma acido dicarbopiridinico, e niente di tutto quello che dice Dewar di aver trovato.

240 **A. W. Hofmann** — *Sulla piperidina e piridina*, p. 984.

Scaldando a 200-220° una soluzione di cloridrato di piperidina con eccesso di bromo, si svolge acido bromidrico e si forma, insieme a piccole quantità di basi bromurate non studiate, un pò di bromoformio ed una sostanza $C_5H_3Br_2NO$, che si scioglie in acido cloridrico e negli alcali, dà un cloroplatinato, un derivato argentico ed un composto metilico, per cui l'autore crede che contenga l'ossidrile e che forse debba rappresentarsi come un derivato della piridina.

La piridina nelle stesse condizioni dà pure acido bromidrico, un pò di bromoformio, piccole quantità di un olio bollente a 170° e che sarà probabilmente monobromopiridina, e come prodotto principale una sostanza fusibile a 109-110° che è dibromopiridina la quale ha, sebbene in debolissimo grado, ancora proprietà basiche.

241. **A. W. Hofmann** — *Sull'olio di senape angelilico*, p. 990.

Dall'azione dell'ammoniaca sul bromuro di amilene l'autore ha ottenuto un miscuglio di molte basi; la porzione bollente sotto 120° trattata convenientemente col solfuro di carbonio ha dato nn liquido bollente a 190°, colle proprietà di un olio di senape e della formola C_6H_9NS dell'olio di senape angelilico; questo con ammoniaca dà la solfurea corrispondente fusibile a 103°.

L'autore in questo studio ha avuto anche per le mani la crotonilamina, la quale bolle tra 75 e 80°

242. **F. Tiemann e C. L. Reimer** — *Sopra l'umbelliferone ed alcuni suoi derivati*, p. 993.

Il prodotto preparato da uno degli autori insieme a Lewy :

$$C_6H_3\begin{matrix}O\\OC_2H_3O\end{matrix}\!\!-\!\!CH\!=\!CH\!-\!CO$$

per l'azione dell'anidride acetica e acetato sodico sulla aldeide resorcilica, ha la composizione centesimale dell'acetumbelliferone. Gli autori avendo fatto ora uno studio comparativo sono arrivati all'identità dei due corpi.

Con questa occasione hanno inoltre studiato l'umbelliferone stesso e ne hanno preparato i derivati acetilico e metilico. Per l'azione delle soluzioni al-

caline l'umbelliferone assorbe una molecola d'acqua e si trasforma in un acido che gli autori chiamano umbellico. Fuso con la potassa dà un acido diossibenzoico sconosciuto e che quindi, dovendo avere gli ossidrili al posto meta sarà probabilmente $C_6H_3.COOH.\overset{O}{O}H.\overset{O}{O}H$.

243. **F. Tiemann e E. Heikenberg**—*Sulle aldeidi dalla orcina e i loro derivati*, p. 999.

Gli autori, colla reazione del cloroformio, hanno ottenuto dall'orcina tre composti differenti:

1° L'aldeide orcilica $C_6H_2.CH_3(OH)_2.COH$ della quale hanno preparato l'anilide, ed il prodotto risultante dall'azione su di essa dell'anidride acetica e acetato sodico e che è un omologo dell'acetumbelliferone.

2° Una dialdeide (α- Orcendialdeide) $C_6H.CH_3.(OH)_2(COH)_2$ della quale descriveno pure l'anilide.

3° Un'altra dialdeide (β- Orcendialdeide) isomera della precedente.

244. **R. Benedikt** — *Sul tribromofenolbromo e tribromoresorcinabromo*, p. 1005.

Per l'azione di un eccesso di acqua di bromo sul fenol si forma il corpo $C_6Br_3H_2.OBr$ facilmente decomponibile in tribromofenol e bromo; la pentabromoresorcina di Stenhouse pare che sia $C_6HBr_3{}^{OBr}_{OBr}$.

245. **W. Hempel** — *La combustione frazionata dell'idrogeno e del gas delle paludi*, p. 1006.

246. **E. Schunck e H. Römer** — *Sulla nitroalizarina*, p. 1008.

È una rettificazione.

247. **A. Michaelis** — *Sopra un omologo del cloruro di fosfofenile*, p. 1009.

L'autore dice che si può preparare il cloruro di fosfofenile da lui pel primo ottenuto, per l'azione del percloruro di fosforo sulla benzina in presenza del cloruro di alluminio. Nello stesso modo e partendo dal toluene si ottiene l'omologo $C_7H_7PCl_2$ dal quale derivano dei corpi che l'autore sta studiando.

248. **O. Doebner** — *Risposte alle osservazioni di E. Fischer e O. Fischer*, p. 1010.

249. **A. Pinner** -- *Sunto dei lavori di chimica pubblicati nei periodici tedeschi*, p. 1010.

250. **A. Kopp** — *Corrispondenza da Parigi*, p. 1015.

251. **G. Wagner** — *Corrispondenza da Pietroburgo*, p. 1021.

252. **R. Gerstl** — *Corrispondenza da Londra*, p. 1024.

253. **R. Biedermann** — *Resoconto delle privative*. p. 1025.

Comptes rendus de l'Académie des sciences

Anno 1879. T. LXXXIX, dal N. 13 al N. 26.

J. Béchamp — *Sulla presenza dell'alcool nei tessuti animali durante la vita e dopo la morte, nei casi di putrefazione, sotto il punto di vista fisiologico e tossicologico*, p. 573.

Riscontrando dell'alcool in visceri e muscoli putrefatti e non putrefatti di varii animali ne conchiude che il rinvenimento di alcool nei tessuti non deve condurre alla conchiusione dell'avvelenamento per mezzo di questo prodotto.

A. Ditte — *Azione dei nitrati metallici sull'acido nitrico monoidrato.* p. 576.

Gr. 80 di nitrato d' ammoniaca si sciolgono in 12 di acido nitrico fumante sviluppando calore. Il liquido che si produce a + 5° si solidifica tutto ad un tratto e la temperatura allora rimonta a + 18°. Questo corpo, che è un liquido simile all' acido nitrico, solo che spande meno vapori nell' atmosfera, fonde a 18°, ma può rimanere in uno stato di soprafusione sino a + 5°; cristallizza in prismi allungati. La sua formola è $AzO_5,AzH_4O,2(AzO_5,HO)$.

Questo composto può discioliere ancora notevole quantità di nitrato d'ammoniaca e dar luogo ad altri composti ben definiti.

Il nitrato di potassio si comporta in maniera analoga a quello di ammonio, come pure il nitrato di tallio e quello di rubidio dei quali ultimi tre elementi però l'autore non ottiene tutti i composti definiti e descritti nel caso del nitrato di ammoniaca.

P. Chroustchoff — *Studio termico dell'acido succinico e dei suoi derivati*, p. 579.

Couty e de Lacerda — *Sopra un nuovo curare estratto d' una sola pianta*, p. 582.

H. Sainte-Claire Deville ed H. Debray — *Sulla laurite ed il platino ferrifero artificiali*, p. 587.

R. D. Silva — *Sulla sintesi d'un difenilpropane e sopra un nuovo modo di formazione del dibenzile*, p. 606.

Facendo agire del cloruro di propilene con benzina ed in presenza di cloruro d'alluminio ottiene un prodotto liquido, denso, di odore graditissimo, bollente a 277-279° senza decomposizione sotto la pressione di mm.760. Esso ha la formola $C_3H_6(C_6H_3)_2$ da controllarsi con la densità di vapore, e si formerebbe secondo l'equazione: $C_3H_6Cl_2 + 2C_6H_6 = C_3H_6(C_6H_5)_2 + 2HCl$.

Avendo inoltre fatto agire il cloruro di allile sulla benzina con cloruro di alluminio ha ottenuto l'identico difenilpropane e non l'allilbenzina per cui erasi indirizzato.

Dal cloruro di etilene ottenne, in condizioni simili, il $C_2H_4(C_6H_5)_2$ bollente alla temperatura non corretta di 276-277°, e che ha comparato con il dibenzile di Cannizzaro e Rossi al quale lo ha trovato identico come con ragionamento *a priori* l'autore dimostra.

P. Tatarinoff — *Azione della cianamide sul cloridrato di dimetilammina*, p. 608.

Scaldando la soluzione alcolica dei due cennati composti per alcune ore a 105-110° ha ottenuto la dimetilguanidina separandola sotto forma di una combinazione platinica poco solubile. Pubblicherà appresso i suoi studii sugli altri sali della dimetilguanidina e sulla base libera.

C. Méhu — *Sul dosamento dell'urea*, p. 616.

Conferma le sue precedenti conclusioni.

M. Berthelot — *Sullo stato presente e sull'avvenire della termochimica*, p. 621.

A. Ditte — *Azione dei nitrati metallici sull'acido nitrico monoidrato*, p. 641.

Descrive il modo di comportarsi dell'azotato di magnesio con l'acido nitrico e dice che esso è simile a quello dei nitrati di zinco, manganese, allumina, ferro, rame ed uranio, salve piccole eccezioni. Cosicchè ne fa un secondo gruppo che si comporta in modo differente di come si comporta il primo.

Conchiude dicendo che esiste un terzo gruppo di nitrati che al contatto dell'acido monoidrato danno risultati differenti da quelli precedenti. Essi sono insolubili o difficilmente solubili nell' acido suddetto ed hanno per tipo il nitrato di piombo.

P. Schutzenberger — *Sull'azoturo di silicio*, p. 644.

Ha studiato i prodotti che si ottengono scaldando direttamente il silicio in un'atmosfera di azoto puro, e quelli che si hanno dall'azione dell'ammoniaca secca sul cloruro di silicio, al rosso. Tra i prodotti della prima azione riscontra due azoturi di silicio: il verde SiAz, ed il bianco, probabilmente Si_3Az_4. I prodotti della seconda azione non sono uguali a quelli della prima, e sono due, cioè: $Si_8Az_{10}Cl_5H$, ed Si_2Az_3H.

C. Jobert — *Sull'azione fisiologica delle Strichnee dell'America del Sud*, p. 646.

M. Berthelot — *Sull'ossidazione galvanica dell'oro*, p. 683.

M. Berthelot — *Decomposizione dell'acido selenidrico per mezzo del mercurio*, p. 684.

J. Ogier — *Sulle combinazioni dell'idrogeno fosforato con gli idracidi e sui loro calori di formazione*, p. 703.

P. T. Clève — *Sull'erbina*, p. 708.

Riconosce la priorità, dal signor Soret reclamata, sulla esistenza di alcuni corpi nella erbina. Crede pure che sia dietro ad un altro nuovo corpo e che portando a compimento i lavori che ha già intrapreso le quistioni sulle terre dell'ittria saranno risolute.

E. Duvillier ed A. Buisine — *Nota complementare sulla trimetilammina commerciale*, p. 709.

Alle basi che, in grandissima copia, essi hanno trovato framiste al prodotto che da C. Vincent venne descritto come trimetilammina pura ora aggiungono anche l'etilammina che la prima volta era loro sfuggita trovandovisi in piccola quantità.

Recriminano contro Vincent. Reclamano la priorità di non aver trovato puro un prodotto che da altri fu detto esserlo.

Franchimont — *Sul celluloso ordinario*, p. 711.

Franchimont — *Sul glucoso*, p. 713.

Couty e de Lacerda — *Sull'origine delle proprietà tossiche del curare degl'indiani*, p. 719.

E. Pauchon—*Sulle tensioni di vapore delle soluzioni saline*, p. 752.

Franchimont — *Sul celluloso animale*, p. 755.

L. Jolly — *Ricerche sui differenti modi di combinazione dell'acido fosforico nelle sostanze nervose*, p. 756.

M. Cochin — *Sulla fermentazione alcolica*, p. 786.

C. Vincent — *Nota complementare sulla calcinazione delle vinacce di barbabietole*, p. 788.

Dichiara che il prodotto da lui esaminato è diversissimo da quello dei signori Duvillier e Buisine. Sostiene che lui trovò la dimetilammina, nella trimetilammina commerciale, prima dei sudetti signori, pur non avendolo pubblicato e richiama delle testimonianze.

Sainte-Claire Deville — *Della temperatura di decomposizione dei vapori*, p. 803.

Occupandosi dell'antica quistione dell'idrato di clorale fa delle buone considerazioni e promette studi di ordine più generale sul proposito. Nota che gas non è vapore; che se due gas vengono in contatto sviluppando calore è segno di combinazione, ma che non è così pel caso dei vapori potendo benissimo pel miscuglio di questi ultimi aversi delle differenze di temperatura senza che perciò ne segua necessariamente una combinazione.

M. Berthelot — *Osservazioni sopra una nota di* Cochin *sulla fermentazione alcoolica*, p. 806.

Delesse —*Esplosione d'acido carbonico in una miniera di carbon fossile*, p. 814.

Delle forti quantità di acido carbonico, compresse tra le masse dei minerali, sono esplose in due detonazioni sollevando e facendo saltare in aria molto materiale, uccidendo tre operai e riempiendo la miniera di gas irrespirabile.

Dumas — *Osservazione alla memoria precedente*, p. 817.

A. Gautier — *Sulla clorofilla*, p. 861,

L. Desraelles — *Aderenza del biossido d' azoto sul ferro passivo*, p. 871.

M. Berthelot — *Sul calore di formazione dell'ammoniaca*, p. 877.

A. Trècul — *Sulla clorofilla cristallizzata*, p. 883.

Chevreul — *Osservazione alla memoria precedente*, p. 917.

Peligot — *Sopra alcune proprietà dei glucosi*, 918.

P. Derome — *Separazione dell'acido fosforico del sesquiossido di ferro e dell'allumina*, p. 952.

Separa l'acido fosforico allo stato di fosfato tribasico sodico mischiando la sostanza data con 5 a 6 volte di solfato di sodio puro e secco, scaldando una decina di minuti con lampada da smaltatore e ripigliando la massa con acqua. Lo dosa con uno dei mezzi comuni. Distacca così l'acido fosforico dalle altre due basi.

A. Bleunard — *Sulla costituzione delle corna di cervo*, p. 953.

R. Nolte — *Dosamento del cloro in differenti grani e piante da foraggio*, p. 955.

Ricerca il cloro diversamente di come sin ora si è cercato in tal genere di cose, cioè, prima di calcinarli, rende alcalini i prodotti da esaminare perocchè l'acido fosforico dei fosfati acidi, nella calcinazione, ingenera perdita di acido cloridrico. Così operando ha trovato quantità di cloro molto più rilevanti di quelle sin'ora rinvenute.

L. Jolly — *Del modo di distribuzione dei fosfati nei muscoli e nei tendini*, p. 958.

M. Berthelot — *Osservazioni su i saccarosi*, p. 965.

M. Berthelot — *Relazione tra il calore di soluzione ed il calore di diluzione nei dissolventi complessi*, p. 967.

M. Berthelot — *Sul protocloruro di rame*, p. 967.

A. Trècul — *Risposta, sulla clorofilla, alla memoria ultima di Chevreul*, p. 972.

A. Gautier—*Risposta a Trècul e Chevreul sulla clorofilla cristallizzata*, p. 989.

P. Cazeneuve — *Dell'influenza del fosforo sulle secrezioni urinarie*, p. 990.

Vi provoca l'aumento dell'urea dell'acido fosforico, del solforico, dell'azoto totale e del ferro, ciò che, dice l'autore, spiega come nei casi d'avvelenamento con fosforo si ammette la distruzione dei globuli sanguigni.

D. Cochin — *Risposta a Berthelot sulla fermentazione alcoolica*, p. 992.

Berthelot — *Ricerche sulla sostanza designata col nome d'idruro di rame*, p. 1005.

Couty e de Lacerda — *Sopra un curare dei muscoli lisci*, p. 1034.

A. Wurtz — *Risposta alla precedente memoria di Sainte-Claire Deville*, p. 1062.

Ribatte con buone ragioni le obbiezioni rivoltegli nella nota del signor Sainte-Claire Deville. Rifà e conferma le esperienze altra volta criticate dal Berthelot, ed al quale aveva d'altronde già risposto al tempo proprio, convenientemente modificando l'apparecchio.

Conchiude dicendo che il vapore di idrato di clorale non è una combinazione ma un miscuglio.

Ad. Wurtz — *Risposta a Berthelot alla memoria sulla sostanza designata col nome d'idruro di rame*, p. 1066.

Sostiene la formola dell'idruro di rame da lui stabilita Cu_2H_2(Cu=63)

J. Ogier — *Sopra un nuovo idruro di silicio*, p. 1068.

Th. Defresne — *Studii comparativi sulla ptialina e la diastasi*, p. 1070.

Th. Schloesing ed A. Muntz — *Ricerche sulla nitrificazione*, p. 1074,

H. Greene — *Sul diossietilmetilene e sulla preparazione del cloruro di metilene*, p. 1077.

Dall'azione del cloroformio, diluito con 2 o 3 volumi di alcool sullo zinco, in apparecchio a ricadere e lentamente facendovisi passare acido cloridrico, si forma cloruro di metilene. Il rendimento è del 20 p. % del cloroformio impiegato. Per ottenere il diossietilmetilene si scalda per un'ora del sodio con cloruro di metilene ed alcool assoluto. Si distilla, e le parti bollenti al di sotto di 78°, si trattano con soluzione di cloruro di calcio e la parte che si separa si dissecca e fraziona. L'etere diossi-

etilmetilenico è liquido, di odore grato, della densità 0,851 a 0°; bolle ad 89°.

T. L. Phipson — *Sopra due sostanze: la palmellina e la caracina, estratte dalle alghe di acqua dolce*, p. 1078.

Trattando quest'alga con solfuro di carbonio, indi con alcool e poi con acqua, sempre a freddo, per 24 ore, ottiene una sostanza gialla, una verde (clorofilla), ed una rossa (palmellina). In più piccola quantità ottiene ancora un'altra sostanza che chiama *caracina* Seccando all' aria delle Palmelle, delle Oscillarie, etc. ed in seguito ricoprendole d' acqua fredda, ed agitando dopo alcune ore quest'acqua con etere si estrae la detta sostanza di cui l'autore descrive i caratteri.

M. Berthelot — *Risposta a Wurtz sull'idruro di rame*, p. 1097.

M. Berthelot — *Risposta a Wurtz sull'idrato di clorale*, p. 1099.

Non rimane soddisfatto delle nuove esperienze del Wurtz; chiama il metodo da quest'ultimo seguito incapace di risolvere il problema che egli si è proposto.

A. Latellier — *Sull'ossidazione dell' alcool col biossido di rame ammoniacale*, p. 1105.

Scaldando a 180° in tubo chiuso alcool e biossido di rame ammoniacale, il liquido scolorisce e l'alcool si trasforma in acido acetico. Anche con gli altri alcoli, con la benzina e con l' essenza di terebentina si scolora il liquido ma i prodotti che si formano l' autore non li ha ancora studiato.

E. Baudrimont — *Dell'azione del permanganato di potassa sul cianuro potassico*, p. 1115.

G. Bouchardat — *Azione degli idracidi sull'isopropene; riproduzione del caoutchouc*, p. 1117.

C. Colombo

Bulletin de la Société chimique de Paris

T. XXXII.

Ch. Bardy ed L. Bordet — *Dosamento dell' alcool metilico nei metileni commerciali*, p. 4.

Gli autori modificano il metodo di Krell, fondato sulla trasformazione dell' alcool metilico in joduro, operando con un apparecchio all'uopo costruito.

Dimostrano che l' alcool metilico si trasforma completamente in joduro, partendo d'alcool metilico puro, e danno una tavola delle diminuzioni di volume di varii miscugli di alcool metilico ed acetone, variando la quantità del primo da 70 a 99 %, quando vengono agitati collo stesso volume di acqua. Si servono di questo metodo e di questa tavola per calcolare la quantità di acetone che si trova nel metilene commerciale, rite-

nendo trascurabili gli altri corpi ch'esso può contenere: acqua, acetato di metile dimetilacetale, alcool allilico.

Trovano così che i migliori metileni contengono dal 94 al 95 % di alcool metilico, e i più poveri fino al 35 %.

Amory Austin — *Sulla diamilbenzina*, p. 12.

Viene preparata seguendo il metodo di Friedel e Crafts. Si scalda leggermente in apparecchio a riflusso un miscuglio di amilbenzina col decimo del suo peso di cloruro di alluminio facendovi cadere a poco a poco lo stesso volume di cloruro d'amile. Lavando e distillando il prodotto della reazione, questo è principalmente costituito di diamilbenzina, che bolle verso 265°. La reazione viene espressa dalla seguente equazione.

$$C_6H_5C_5H_{11} + C_5H_{11}Cl = C_6H_4(C_5H_{11})_2 + HCl.$$

È un liquido incoloro di odore aromatico, che non solidifica a $-20°$, insolubile in acqua, solubile in alcool, etere e benzina. L'autore lo suppone un derivato *meta*.

E. Grimaux e P. Adam — *Azione del bromo sulla dicloridrina*, p. 13.

Scaldando a bagno maria, per 24 ore, del bromo e della dicloridrina in quantità equimolecolari, e distillando poi nel vuoto il prodotto della reazione, gli autori trovano che le porzioni che passano tra 240 e 260°, per aggiunta di acqua ghiaccia ben presto si rapprendono in cristalli che isolati ed analizzati presentano la composizione dell'idrato di bromodicloridrina ottenuto da Wolf e Carius.

Il primo avendo assegnato a questo idrato la formola:

$$CHBrCl - CH.OH - CH_2Cl + H_2O$$

e il 2° la

$$CBr_2Cl - CO - CH_2Cl + 4H_2O.$$

l'esperienze degli autori confermano questa seconda formola.

Infatti questi cristalli esposti all'aria si trasformano dopo un certo tempo in un liquido oleoso bollente a 140-141°, che corrisponde alla formola di un acetone dibromodiclorurato $CBr_2Cl - CO - CH_2Cl$ che alla sua volta abbandonato all'aria umida si trasforma un'altra volta in idrato.

I cristalli d'idrato fondono a 55-56°.

P. Monnet, F. Reverdin ed E. Noelting — *Sulla presenza del metanitrotoluene nel nitrotoluene commerciale*, p. 16.

Gli autori ossidando la parte di nitrotoluene, che bolle a 225-230°, e che deve contenere il derivato *meta*, con permanganato potassico e separando per cristallizzazioni frazionate dei loro sali baritici il miscuglio di acidi nitrobenzoici prodottosi vi trovarono una piccola quantità di acido metanitrobenzoico, fus. a 140°.

Stimano che la quantità di esso nel miscuglio sia dall' 1 al 2 %.

E. Delachanal ed A. Mermet — *Reclamazione a proposito di un nuovo metodo di dosamento dello zolfo di « C. Fahlberg e W. Iles »*, p. 50.

A. Colson — *Nuovo metodo di dosamento di certi solfuri naturali*, p. 115.

L'autore ha principalmente operato sulle piriti.

Esso consiglia di bruciarle in un tubo a combustione, entro una navicella di platino e in una corrente di ossigeno; raccogliere i prodotti della combustione in una soluzione di potassa e dosarli coi liquidi titolati.

J. Ogier — *Sulla formazione termica dell'idrogeno siliciato*, p. 116.

L'autore determina il calore della combustione dell'idruro di silicio nell'ossigeno libero, preparando il primo di questi corpi per decomposizione dell'etere silicioformico col sodio.

Operando nel calorimetro ad acqua trova che il calore sviluppato per la combustione di un equivalente d'idrogeno siliciato è uguale a 324,3 calorie.

J. Ogier — *Sulla formazione termica dall'etere silicico*, p. 118.

L'autore trova che il calore di formazione dell'etere silicico è, in media: 11,5 calorie.

E. Grimaux — *Sopra un nuovo derivato della serie parabanica*, p. 120.

Scaldando a 125-130° un miscuglio di urea e acido parabanico, riprendendo la massa solida così ottenuta con acqua bollente, l'a. ha separato una sostanza bianca, polverosa, che ha la composizione $C_4H_6Az_4O_4$. Essa è poco solubile nell'acqua bollente, solubile negli acidi L'autore crede che si tratti di un derivato biuretico della formola:

$$\begin{array}{l} CO - AZH - CO.AZH - CO - AzH_2 \\ | \\ COAzH_2 \end{array}$$

che piglierebbe origine per la seguente equazione:

$$\begin{array}{l} CONH \\ | \\ CONH \end{array} \!\!> CO + CO \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CO - NH.CONH.CONH_2 \\ | \\ CONH_2. \end{array}$$

M. Béon — *Dello zucchero neutro e dello zucchero intervertito*, p. 121.

L'autore dalle sue esperienze conchiude: che lo zucchero neutro e lo zucchero intervertito hanno la stessa composizione, parti eguali di glucoso e di levuloso, e che lo zucchero neutro sembra essere uno zucchero intervertito in cui il glucoso vi ha il potere rotatorio massimo. È inoltre probabile che lo zucchero neutro sia una specie di combinazione di glucoso e di levuloso, resistendo all'azione dell'acqua.

M. Béon — *Zucchero di palme di Calcutta* p. 125.

L'autore dà l'analisi di questo zucchero fabbricato a Calcutta.

Esso contiene: zucchero di canna la massima parte, e poi in piccole quantità: zucchero riduttore, gomma, acqua, sostanze volatili, ceneri, mannite a sostanze grasse.

P. Miquel — *Nuove ricerche sul bacillus fermento dell'urea*, p. 126.

Per ottenere questo *bacillus* basta aggiungere all'urina sterilizzata qualche goccia di acqua di pozzo, tenuta prima per 2 ore tra 80 e 90°.

Quest'organismo appartiene alla classe degli *Anaerobies*.

P. Miquel — *Sulla fermentazione solfidrica*, p. 127.

L'autore trova nelle acque di pozzo, potabili e piovane un *microbo* capace di idrogenare lo zolfo in diverse sostanze in cui si trovi. Ponendo questo fermento in una serie di grossi tubi di vetro contenenti dell'acqua e dell'albumina secca, dopo qualche giorno costata un considerevole sviluppo di idrogeno solforato. Lo stesso avviene sostituendo il caoutchouc vulcanizzato all'albumina.

Si arresta la fermentazione se non si ha la cura di rinnovellare l'acqua o di non elevare la temp. oltre ai 50°, perchè in tali casi il fermento viene ucciso.

Secondo l'autore il fermento agisce prima sulle sostanze organiche, sviluppando CO_2 ed H, per la sua nutrizione, e nel caso particolare che vi sia dello zolfo si produce l'idrogeno solforato.

Ad. Carnot — *Sull'impiego dell'idrogeno solforato per via secca nelle analisi*, p. 161.

Scaldando in un crogiolo di porcellana, ad elevata temperatura, i sali di molti metalli, manganese, ferro, cobalto, nichel, cadmio, rame, argento, antimonio, stagno, e facendovi passare nel tempo istesso una corrente di H_2S secco, la maggior parte di essi si trasformano in solfuri di composizione costante. Secondo l'autore questo metodo può utilizzarsi nell'analisi non solo per la separazione di questi metalli, ma bensì pel loro dosamento.

M. Loir — *Nota sulla doppia funzione chimica (alcool e aldeide), di diversi acidi organici monobasici*, p. 164.

L'utore attribuisce alle anidridi semplici e miste le proprietà di aldeidi, e conseguentemente agli acidi organici monobasici quelle di alcoolaldeidi. In appoggio delle sue ipotesi descrive talune combinazioni del bisolfito di soda cogli acidi valerianico e butirrico ed altre proprietà di questi acidi comuni colle aldeidi.

Parla infine delle proprietà aldeidiche dell'anidride acetica, della benzoacetica e dell'aceto-benzoica che distingue dalla benzoacetica per essere la prima, l'etere benzoico dell'acido (alcool) acetico, mentre considera la seconda come l'etere acetico dell'acido (alcool) benzoico.

S. M. Losanitch — *Azione dell'acido nitrico sulla difenilguanidina clorurata*, p. 170.

L'autore sciogliendo la diclorodifenilsolfourea nell'acido nitrico ottiene dei cristalli gialli che probabilmente sono la diclorodinitrodifenilurea ch'egli prima aveva ottenuto.

Prepara la diclorodifenilguanidina, ch'è una sostanza insolubile in acqua e che cristallizza dall'alcool in aghi fus. a 140-141°.

Ossidata con acido nitrico fornisce diclorodinitrodifenilurea:

$$CO \begin{cases} AzH.C_6H_3.Cl.AzO_2 \\ AzH.C_6H_3.Cl.AzO_2. \end{cases}$$

È insolubile in acqua, e si fonde a 208-210°.

E. Allary — *Modificazione del metodo iodometrico fondato sui liquori titolati inalterabili*, p. 173.

Gli autori scaldando in tubi chiusi a 150°, successivamente, acido formico ed ossalico con ossido di rame ammoniacale, ottengono, come prodotto di ossidazione del carbonato di rame ammoniacale, per le seguenti reazioni:

1.ª $CH_2O_2 + 2(CuO_2H_2) + 2NH_3 = CO_3H_2(NH_3)_2 + Cu_2O + 2H_2O$.
2.ª $CO_3H_2(NH_3)_2 + Cu_2O + O = CO_3Cu(NH_3)_2 + CuO_2H_2$.

M. Berthelot — *Su diversi dati termochimici*, p. 385.

E. Bourgoin — *Sull'eliminazione di bromo dall'acido bromocitraconico, e sopra un nuovo acido organico*, p. 388.

L'autore neutralizzando l'acido monobromocitraconico con la potassa, e svaporando, ha ottenuto dei cristalli di bromuro potassico, mentre il liquido contiene un acido privo di bromo, incristallizzabile, di consistenza sciropposa, a cui l'analisi del sale di argento assegna la formola bruta $C_5H_4O_4$, che differisce per due atomi d'H da quella del citraconico.

Si riserva a studiarne la costituzione.

Ed. Bourgoin — *Nota sulla solubilità degli acidi benzoico e salicilico*, p. 390.

Conferma i risultati da lui ottenuti nella determinazione delle curve di solubilità di questi due acidi, (1) che differiscono da quelli recentemente ottenuti da H. Ost (2).

J. Ogier — *Sul cloroidrato d'idrogeno fosforato*, p. 483.

Si prepara il cloroidrato d'idrogeno fosforato sottoponendo volumi eguali di HCl e PhH_3 alla pressione di 20 atm. e coll'apparecchio di Caillettet. Il tubo si ricopre di cristalli brillanti simili a quelli del bromoidrato sublimato. Si raggiunge lo stesso scopo per un freddo di—30 a —35°.

J. Ogier — *Sul calore di formazione del bromoidrato e del jodoidrato d'idrogeno fosforato*, p. 484.

L'autore ha trovato da 21 a 23 calorie pel calore di formazione del bromoidrato e 24 calorie per quello del jodidrato.

Aug. Richard — *Sulle basi piridiche*, p. 486.

L'autore dall'olio animale di Dippel estrae una collidina bollente a 179-180°: $C_8H_{11}Az$, isomera a quella ottenuta da Anderson. Le altre basi che dominano (40 %) in quest'olio sono: la piridina e la lutidina; in minore quantità vi sono la picolina, la collidina e dell'alcool etilico.

E. Demole — *Sintesi parziale dello zucchero di latte e contribuzione alla sintesi dello zucchero di canna*, p. 489.

L'autore dimostra che l'etere octacetilico del diglucoso, ottenuto da Schützenberger, per l'azione dell'anidride acetica sul destro-glucoso, non è identico coll'etere corrispondente del saccaroso e che invece facendo agire l'anidride acetica sopra un miscuglio equimolecolare di galactoso e di lactoglucoso, che si ottiene per idratazione dello zucchero di canna, si ottiene un etere identico all'octacetilico di Schützenberger. Entrambi per saponificazione forniscono lo zucchero di latte. Finalmente l'a. crede che per l'azione dell'anidride acetica sul glucoso, questo si trasformi prima

(1) *Bull. de la Soc. ch. t. XXXI*, p. 53.
(2) *Journal fur prak. Chemie* (2) *t. XVII*, p. 228

in anidride e, per l'azione successiva dell'anidride acetica, nell'etere.

C. Sullivan — *Sui prodotti di trasformazione dell'amido*, p. 493.

Arm. Gautier — *Sulla clorofilla*, p. 499.

L'autore ricorda di avere fin dal luglio 1877 presentato alla Società un campione di clorofilla cristallizzata, che ottiene pestando le foglie verdi, neutralizzandone il succo con carbonato sodico e spremendo, aggiungendo alcool diluito al residuo e spremendo di nuovo. La massa rimanente, priva della maggior parte delle sostanze solubili, viene trattata a spossamento con alcool a 83°. Si scioglie così la clorofilla ed altre sostanze, cere, grassi, resine, che si tolgono col carbone animale, il quale trattiene solo la clorofilla. Lavando il carbone separato con alcool a 65° si separa una sostanza gialla cristallina che l'autore crede la crisofilla di Harsten. Finalmente per successivi lavaggi con etere o petrolio, la clorofilla cristallizza da questi liquidi in piccoli aghi appiattiti, di color verde, che alla luce imbruniscono. Essa non contiene ferro. L'autore trova moltissima analogia tra la clorofilla e la bilirubina e per conseguenza l'ematina. Sarebbe una relazione fra i granuli clorofillinici delle piante e i globuli sanguigni. Finalmente l'a. crede che la sostanza che Hoppe-Seyler chiama clorofillane non sia che della clorofilla.

E. Demole — *Sulla costituzione dell'etilene dibromurato*, p. 547.

L'autore arriva allo stesso risultato di Anschütz, ma per via diretta. Questo chimico aveva dimostrato che nel dibromuro di acetilene i due atomi di bromo sono simmetricamente disposti e che per conseguenza la costituzione dell'isomero etilene dibromurato è la seguente: $\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CBr_2 \end{array}$. Col metodo di Friedel e Crafts, facendo agire cioè cloruro d'alluminio, benzina ed etilene dibromurato, l'autore ottiene infatti lo stilbene dissimetrico di Hepp:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C\text{--}C_6H_5 \\ \quad\ \backslash \\ \quad\ C_6H_5 \end{array}$$

bollente a 274-276° e che fornisce all'ossidazione del benzofenone. È dietro a studiare l'azione dell'ossigeno libero su questo corpo.

M. Hanriot — *Sulla costituzione dell'epicloridrina*, p. 550.

Facendo agire il tricloruro di fosforo sull'epicloridrina si forma un liquido bollente a 133-140°, che corrisponde alla formola $C_3H_5OCl,PbCl_3$. Esso si scompone coll'acqua in epicloridina ed acido fosforoso.

Non avendo l'a. ottenuto in questa reazione tracce di cloruro di isoallilene, inclina ad ammettere per l'epicloridrina la prima delle due formole seguenti, date ad essa:

$$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH \\ | \quad \diagup O \\ CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ C \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Reboul — Berthelot

M. Mauriot — *Azione del sodio sull'epicloridrina*, p. 552.

Come già in altra nota l'a. aveva accennato, si forma per l'azione del sodio sull'epicloridrina un composto:

$$C_6H_{10}O_2 + 2NaCl$$

da cui non si era potuto separare il ClNa.

L'A. sembra che ora vi sia riuscito svaporandone la soluzione nel vuoto. Ha ottenuto infatti una sostanza $C_6H_{10}O_2$, che ritiene come l'anidride di un alcool tetraatomico.

P. Monnet, F. Reverdin ed E. Noelting—*Sulla dimetilnaftilamina e il naftochinone*, p. 552.

Gli autori preparano la dimetilnaftilamina pura per sottoporla all'ossidazione ed ottenere una materia colorante. Ma con diversi mezzi di ossidazione ottengono sempre una resina bruna, e solo per l'azione del bicromato potassico e l'acido solforico ottengono una sostanza cristallizzata in aghi gialli fus. a 123-124°, che costatano essere il naftochinone. Questo stesso corpo ottengono partendo direttamente dalla naftilamina ed ossidandola con bicromato potassico ed H_2SO_4.

A. Millot e Maquenne—*Sulle fermentazioni che si producono nel metodo di estrazione del succo zuccherato delle barbabietole per diffusione*, p. 611.

C. Friedel ed M. Balsohn — *Trasformazione dello stirolene bromurato in metilbenzoile*, p. 613.

Si ottiene il metilbenzoile in abbondante quantità, scaldando, in tubi chiusi a 180° e per 12 ore, dell'acqua con stirolene monobromurato:

$$C_6H_5.CBr = CH_2 + H_2O = C_6H_5.CO - CH_3 + HBr$$

In piccola quantità si ottiene pure per mezzo dell'acido solforico.

Questo fatto viene in appoggio della formola attribuita da Glaser a questo corpo, $C_6H_5.CBr = CH_2$, invece della $C_6H_5.CH = CH.Br$.

C. Friedel ed M. Balsohn — *Sull'ossidazione moderata dell'etilbenzina*, p. 615.

Trattando la etilbenzina in soluzione acetica con soluzione di acido cromico e raffreddando, gli autori ottengono come prodotto di ossidazione il metilbenzoile.

M. Balsohn — *Sulla sintesi dell'etilbenzina per mezzo dell'etere e della benzina*, p. 617.

L'autore opera questa sintesi riscaldando in tubi chiusi, per 12 ore alla temperatura di 180°, una parte di etere con due parti di cloruro di zinco e quattro parti di benzina.

F. Canzoneri.

---

t. XII, 1879, N. 9.

---

254. **F. Kessler** — *Sul peso atomico dell'antimonio*, p. 1044.

L'autore dalle ricerche di Dexter, di Dumas e dalle sue, conchiude che il peso atomico dell'antimonio è per O = 16, Sb=122,3 e per O=15,96. Sb = 122, come sin'ora s'era ammesso.

255. **C. Fahlberg** — *Sopra il cloruro toluensulfonico liquido ed il così detto acido toluenmetasulfonico di Beckurts*, p. 1048.

L'autore avendo preparato l'acido toluenmetasulfonico di Beckurts, onde averne l'amide ed ossidarla col permanganato, ha trovato che questa non è una sostanza unica, ma un miscuglio delle amidi toluen-orto- e toluenparasulfonica.

256. **O. Böttinger** — *Sul solfuro di benzilidene e sull'aldeide solfobenzoica*, p. 1053.

257. **G. Lunge** — *Sul comportamento degli acidi dell'azoto verso l'acido solforico*, p. 1058.

258. **O. Wallach e M. Bleibtreu** — *Sui tiocomposti organici*, p. 1061.

Gli autori hanno preparato i derivati metilico, etilico, ecc. dell'isotiacetanilide $CH_3C\begin{matrix}SH\\N.C_6H_5\end{matrix}$ come pure gli eteri tioacetici che derivano dall'azione degli acidi su questi composti.

259. **O. Wallach e P. Pirath** — *Sulle tioamidi della serie ossalica*, p. 1063.

260. **Miles Beamer e F. W. Clarke** — *Alcuni nuovi sali di anilina*, p. 1066.

261. **Miles Beamer e F. M. Clarke** — *Osservazioni sul picrato di litio*, p. 1068.

Dal carbonato di litio con soluzione alcoolica di acido picrico, si forma il picrato che si deposita anidro svaporando la soluzione. È esplosivo.

262. **E. Egger** — *L'acido bilico, un nuovo prodotto di ossidazione dell'acido colico*, p. 1068.

263. **R. Meyer** — *Derivati dell'acido ossipropilbenzoico*, p. 1071.

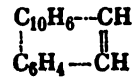
L'autore, ossidando in date circostanze l'acido ossipropilbenzoico, ottiene in grande quantità un acido $C_9H_8O_3$ che aveva ottenuto prima, in piccola quantità, insieme ad acido tereftalico. Crede che sia, ma non l'ha ancora dimostrato, un acido acetilbenzoico.

L'autore dà inoltre alcune notizie sul così detto acido insolinico, che crede di avere avuto per le mani in questa ossidazione.

264. **K. Kraut** — *Osservazioni sul ioduro di mercurio di Köhler*, p. 1076.

265. **C. Graebe e M. Bungener** — *Sopra una sintesi del crisene*, p. 1078.

Dal fatto che il crisochinone colla calce sodata dà un idrocarburo della formola della fenilnaftalina, e da altre analogie, gli autori furono condotti ad ammettere pel crisene la formola:



e dietro queste vedute tentarono la sintesi dell'idrocarburo in parola preparando il benzilnaftilchetone $C_6H_5.CH_2.CO.C_{10}H_7$ per l'azione del cloruro dell'acido fenilacetico sulla naftalina in presenza di cloruro di alluminio, riducendo questo composto per mezzo dell'acido iodidrico e fosforo in $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$, e facendo passare quest'ultimo prodotto attraverso a tubo scaldato al rosso. In questo modo ottennero del crisene.

266. **C. Graebe e H. Bungener** — *Una nuova sintesi della desossibenzoina*, p. 1079.

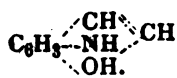
Gli autori l'hanno praticato facendo agire il cloruro dell'acido fenilacetico sulla benzina in presenza di cloruro di alluminio.

267. **E. Seelig** — *Derivati dell'acido mucico*, p. 1081.

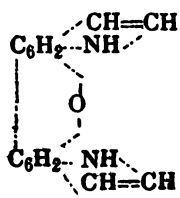
268. **M. Jaffe** — *Sugli acidi solforati che si formano per l'introduzione della bromobenzina e clorobenzina nell'organismo*, p. 1092.

269. **Baumann e F. Tieman** — *Costituzione dell'indaco*, p. 1098.

Uno degli autori insieme a Brieger avea mostrato che l'indicano dell'urina è acido indossilsolforico; questo ha tutte le analogie coi solfoeteri del fenol; il sale potassico decomponendosi coll'acqua a 120° dà un derivato ossidrilico dell'indol, isomero dell'ossindol e detto dagli autori indossil, e la cui costituzione deve essere:

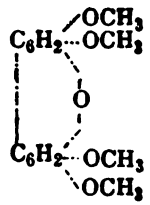


Questo prodotto per ossidazione dà indaco $C_{16}H_{10}N_2O_2$, che deve essere quindi rappresentato colla formola:



nello stesso modo che il corulignone che è stato ottenuto da Hofmann

per ossidazione dell'etere dimetilpirogallico è rappresentato dalla formola:



270. **Zd. H. Skraup** — *Sui prodotti di ossidazione della chinina*, p. 1104.

271. **Zd. H. Skraup** — *Sulla costituzione delle basi della china*, p. 1107.

272. **H. Zäblin** — *Sintesi dell'acido isosuccinico*, p. 1112.

L'autore, per prender nota, dice che per l'azione del sodio sull'etere malonico si sviluppa idrogeno, e facendo agire ioduro di metile sul composto sodico si ottiene l'etere dell'acido isosuccinico:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CHNa \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + CH_3J = NaJ + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CH.CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

273. **V. Meyer e C. Meyer** — *Determinazione della densità di vapore di alcuni corpi inorganici ad altissima temperatura*, p. 1112.

274. **A. W. Hofmann** — *Esperienze di scuola*, p. 1119.

275. **A. W. Hofmann** — *Sull'azione del percloruro di fosforo sugli olii di senape e corpi analoghi*, p. 1126.

Facendo agire il percloruro di fosforo sull'olio di senape fenilico, l'autore ha ottenuto, oltre al cloruro di isocianfenile $C_7H_5N.Cl_2$ già preparato da altri, il composto C_7H_4ClNS che si può considerare come derivato monoclorurato dell'olio di senape, e formantesi per la reazione:

$$C_7H_5NS + PCl_5 = C_7H_4ClNS + HCl + PCl_3$$

Per l'azione dell'acqua si sostituisce il cloro coll'ossidrile formandosi olio di senape ossifenilico, e coll'ammoniaca dà l'amido derivato.

L'autore continua questo studio.

276. **W. A. Tilden** — *Azione dell'acido cloridrico sui terpeni*, p. 1131.

277. **A. Pinner** — *Sunto dei lavori di chimica pubblicati nei periodici tedeschi*, p. 1133.

278. **R. Biedermann** — *Resoconto delle privative*, p. 1137.

F. Fileti

Ricerche sull'atropina

per il Dr. LEONE PESCI.

Questo alcaloide, tanto importante, è stato studiato da molti chimici, ma i risultati delle loro varie indagini sono in parecchi casi molto disparati. Ho avuto modo di convincermene all'occasione di alcune ricerche comparative da me intraprese su questo alcaloide e la *daturina*.

Ho dovuto per conseguenza, onde partire da dati precisi, preparare direttamente nel mio Laboratorio l'atropina pura, e provarne le reazioni chimiche, per portarle poi a confronto coll'altra base in esame.

Ho seguito in questa preparazione il processo di Boiraux e Leger con alcune modificazioni che andrò descrivendo.

Scelte le foglie di Belladonna secche, le feci digerire coll'acqua fredda per tre giorni; spremetti il liquido e lo posi ad evaporare, a blanda temperatura fino alla consistenza di estratto. Questo lo rattai, mantenendolo refrigerato, con liscivia forte di soda fino ad avere un liquido sciropposo, denso, che versai a frazioni ed agitando in un recipiente contenente della benzina commerciale previamente lavata con acido solforico diluito, e con acqua distillata.

La benzina si separò completamente dopo breve riposo: la decantai e l'agitai con acqua acidulata di acido solforico. La benzina, così spogliata della base la riversai sull'estratto, ripetendo l'operazione per quattro volte.

Il liquido acido, dopo questi quattro trattamenti lo alcalizzai con soda e dibbattei con cloroformio. Separai il cloroformio, lo filtrai e lo lasciai esposto all'aria entro capsula di vetro, dopo avergli aggiunto un volume di *benzolina* (la parte di essenza commerciale di petrolio che distilla al bagno maria). In poche ore il liquido si rapprese in una massa cristallina composta di lunghi aghi bianchi, setacei, flessibili.

Raccolsi dopo ventiquattro ore questa prima cristallizzazione, spremendone il liquido che lo imbeveva e comprimendola tra carta meporetica.

Il liquido raccolto per ispremitura, mantenuto all' evaporazione spontanea, non fornì più aghi setacei flessibili, ma lasciò, quando l'evaporazione fu completa, uno scarso residuo cristallino composto di aghetti lunghi dai due ai quattro millimetri, bianchi fragili, disposti talvolta a stella.

Di questa sostanza differente della atropina pei caratteri fisici e per le reazioni chimiche mi sono per ora poco occupato. In seguito mi propongo di farne oggetto di accurate ricerche.

Il primo prodotto cristallizzato (atropina) quantunque seccato all'aria, conteneva ancora una forte quantità di cloroformio che scacciai alla temperatura di 45-50°. L'atropina così preparata fonde a 106-108°.

Neutralizzata esattamente con acido solforico forma un solfato cristallizzabile in aghetti delicati uniti in masse radiate.

Ad assicurarmi che l'atropina da me preparata era pura e non mista ad altre basi, ne feci l'analisi elementare ed ottenni risultati perfettamente corrispondenti alla formola $C_{17}H_{23}AzO_3$.

Ne determinai pure il peso molecolare, dall'aurocloruro, ed anche in questa determinazione ebbi confermata la sopraindicata formola.

Reazioni chimiche dell'atropina

La soluzione del solfato neutro di atropina si comportò nel modo seguente coi reattivi.

Acido tannico. Precipitato bianco abbondante solubile nell'ammoniaca (1).

Bicloruro di mercurio. Leggero precipitato fioccoso che aumenta per aggiunta di acido cloridrico.

Carbonato di soda. Precipitato bianco insolubile in eccesso di reattivo. Dopo qualche tempo cristalizza in aghi solubilissimi.

Acido picrico. Precipitato giallo abbondante (2) anche dopo avere acidulato con acido solforico (3). Questo precipitato cristallizza in gruppi di tavole rettangolari.

(1) Secondo il Selmi, Enciclopedia Chimica, Pelouze et Fremy, Traité de Chimie, non si ha precipitato se non si aggiunge prima acido cloridrico.

(2) Nulla secondo l'Hayer (Fresenius Analyse chimique qualitative) il Pohel ed il Planta.

(3) L'Hayer (loc. cit.) asserisce che le soluzioni di atropina che precipitano coll' acido picrico, contengono un altro alcaloido non ancora studiato.

Cloruro di platino. Precipitato giallo-isabella solubilissimo nell'acido cloridrico, ed in eccesso di reattivo.

Cloruro d'oro. Precipitato giallo chiaro che cristallizza in gruppi di aghi.

Reattivo del Meyer. Precipitato bianco abbondante.

Ioduro di potassio e bismuto. Precipitato giallo-rosso abbondante.

Bicromato di potassio. Precipitato giallo che cristallizza dopo qualche tempo in gruppi di grosse tavole esagonali.

Cromato di potassio. Nulla.

Ioduro di potassio. Nulla.

Acido iodidrico iodurato. Precipitato giallo-rossiccio che cristallizza in fasci di aghi color avana allineati secondo direttrici curvilinee (1).

L'atropina libera trattata con acido solforico concentrato, a freddo, non produce alcuna colorazione; scaldando si svolge un lieve coloramento giallo. Aggiungendo dell'acqua fredda si manifesta un grato odor di rose (2).

Azione dell' acido tartarico sull' atropina

Il Prof. Fr. Selmi (3) in un suo lavoro sull'atropina, alla ricerca delle modificazioni che questa base può subire per l'azione dei diversi reagenti impiegati nelle ricerche tossicologiche, nell'estrazione degli alcaloidi, ha rilevato che l'atropina bollita per tre ore con acido tartarico diluito, si scompone ma fornisce composti che sembrano dissimili da quelli ottenuti in pari condizioni colla barite.

Non ottenne infatti dal prodotto di scomposizione lo sviluppo di odore di bianco-spino, nè precipitato dai suoi sali, con *tetracloruro di platino*, *acido picrico*, *reattivo del Meyer*. Esso precipitò invece col *bicloruro di mercurio*, col *tannino*, col *cloruro d'oro* e *coll'ioduro di potassio e bismuto*.

Ho verificato che impiegando una soluzione di acido tartarico concentrata l'atropina non si altera.

(1) Questa reazione riesce più esatta impiegando una soluzione di ioduro di potassio iodurato, molto diluito. Mi sono servito con buonissimo risultato del reattivo *Dupasquier* per la solfimetria.

(2) Secondo il Dragendorff lo scaldamento con acido solforico genera una colorazione bruna. Berzelius dice ottenersi prima un coloramento rosso, che passa in seguito al bruno. In quanto all'odore che si svolge mediante l'acqua fredda, molti autori sono d'accordo.

(3) V. Gazzetta Chimica 1876, fog. 153.

Nelle mie indagini seguii, con identici risultati, due processi. Seguendo l'uno feci digerire l'atropina coll'acido a 100-104° in apparecchio a condensazione; seguendo l'altro processo, esposi l'atropina insieme all'acido tartarico alla stessa temperatura entro tubi chiusi alla lampada.

La soluzione di acido tartarico era satura alla temperatura di 19°; la durata della digestione variò dalle nove alle dieci ore.

Il prodotto della reazione fortemente alcalizzato con soda lo sbattei con cloroformio, ripetendo più volte il trattamento: lasciai evaporare il cloroformio separato fino a piccolo volume e l'addizionai di benzolina.

La miscela non tardò a rapprendersi in una massa composta di aghi lunghi e flessibili, bianchissimi.

Questa materia cristallina, spremuta tra carta da filtro seccata alla stufa alla temperatura di 45-50°, sciolta in acido solforico diluito, coi reattivi generali degli alcaloidi si comportò come l'atropina.

Per avere però dati più positivi ne feci l'analisi elementare e ne determinai il peso molecolare

Ecco i risultati ottenuti:

I. G. 0,5805 di sostanza fornirono gr.1,5008 di CO_2, gr.0,4264 di H_2O.

II. Gr. 0,482 di sostanza fornirono gr.1,245 di CO_2, gr.0,3486 di H_2O.

Dosamento dell'azoto col metodo di Will e Warrentrapp

III. Gr. 0,5692 di sostanza hanno fornito gr. 0,195 di Pt metallico = gr. 0,0277 di Az.

IV. Gr. 0,6425 di sostanza hanno fornito gr. 0,211 di Pt metallico = gr. 0,030 di Az.

	calcolato per $C_{17}H_{23}AzO_3$	trovato I	II	III	IV	media
C %	70,59	70,51	70,42	—	—	70,465
H »	7,96	8,16	8,03	—	—	8,095
Az »	4,84	—	—	4,87	4,67	4,770
O »	16,61	—	—	—	—	
	100,00					

Per la determinazione del peso molecolare ricorsi al *cloroaurato* che preparai versando sul cloruro d'oro una soluzione di cloridrato dell'alcaloido, ed agitando vivamente.

Si depose una polvere di color giallo brillante, cristallina che raccolsi su feltro e lavai. La seccai nella stufa a 100° poi presane una determinata quantità la calcinai e dal peso dell'oro residuo calcolando da $C_{17}H_{23}AzO_3,HCl.Cl_3Au$ potei stabilire l'identità della base in esame coll'atropina. Ecco i risultati ottenuti.

I. Gr. 0,6294 di cloroaurato fornirono gr. 0,1962 di oro metallico.

II. Gr. 0,5475 di cloroaurato fornirono gr. 0,1715 di oro metallico.

calcolato per	trovato		media
$C_{17}H_{23}AzO_3HClAuCl_3$	I	II	
Au % 31,24	31,17	31,32	31,245

Azione dell'acido nitrico sull'atropina

Il Berzelius nel suo classico trattato di Chimica, dice che l'atropina trattata a caldo coll'acido nitrico svolge una colorazione gialla che poi sparisce e nel liquido rimane sciolto un alcaloide che non possiede azione midriatica ma che precipita col tannino.

Intrapresi alcune ricerche allo scopo di indagare meglio la natura di questo prodotto, ma, per ragioni da me indipendenti, non ho potuto completarle: mi contenterò quindi di esporre le già eseguite nello intento di prendere data.

Preso dell'acido nitrico fumante puro lo scaldai alla temperatura di circa 50°, indi vi versai a piccole prese, agitando, l'atropina (se la temperatura viene elevata di soverchio, in modo da svolgersi dei vapori rutilanti, l'atropina si trasforma in acido picrico).

Il liquido assunse una leggiera colorazione gialla che poi sparì. Lasciai raffreddare, alcalizzai con soda e sbattei con etere. L' etere evaporato alla temperatura ordinaria lasciò un residuo di gocciolinę oleose alquanto solubili nell' acqua, di reazione alcalina fortissima, sapore pungente-amaro, odore viroso.

Questo residuo era solubile nel cloroformio, ma coll'aggiunta di benzolina non diede segno di cristallizzazione.

Neutralizzato con acido solforico diluito svolse forte odore di bianco spino e si rapprese in una massa cristallina, di aspetto ma-

dreperlaceo, poco solubile nell'acqua fredda, solubile facilmente nell'acqua calda.

Preparai una certa quantità di questo solfato e, dopo purificatolo con ripetute cristallizzazioni dalle soluzioni in acqua calda, lo cimentai coi reattivi generali degli alcaloidi: ne ebbi i seguenti risultati.

Acido tannico. Precipitato bianco abbondante.

Bicloruro di mercurio. Precipitato bianco grumoso.

Acido picrico. Precipitato giallo abbondante che non cristallizza.

Cloruro di platino. Precipitato giallo abbondante difficilmente solubile nell'acido cloridrico. Questo precipitato col tempo si fa bianco e cristallizza in bioccoli di fini aghi.

Cloruro d'oro. Abbondante precipitato giallo non cristallino.

Reattivo del Meyer. Abbondante precipitato bianco.

Ioduro di potassio e bismuto. Abbondante precipitato giallo ranciato.

Cromato di potassio. Nulla.

Dicromato di potassio. Precipitato giallo scuro che poi assume color giallo-canarino e cristallizza in abbondanti gruppi di prismetti.

Ioduro di potassio. Abbondante precipitato bianco.

Ioduro di potassio iodurato. Precipitato color avana che non cristallizza.

L'azione fisiologica di questa base fu sperimentata, per ora, sul coniglio le prove furono eseguite dall' abile mano dell' Egregio Signor Dr. Guglielmo Malagola il quale con tutta cortesia si compiacque prestarmi l'aiuto in queste ricerche.

Preso un coniglio dell' età di sei mesi e dispostolo opportunamente, gli fu versata nell'occhio una soluzione acquosa contenente gr. 0,0004 del solfato: non si ebbe dilatazione della pupilla.

Ripetuta l'esperienza con dose doppia e quatrupla, il risultato non variò.

Per esperimentare l' azione del composto sul sangue, fu preso un altro coniglio della stessa età, e mediante una siringa di Pravatz gli furono, sotto la cute, iniettati in più riprese, a dosi crescenti, nello spazio di 30 minuti, gr. 0,010 della sostanza senza avere il menomo indizio di avvelenamento.

Ma come altrove ho detto, non sono queste che esperienze preliminari. In una prossima pubblicazione sarà mia cura di dare maggiori notizie su questa sostanza, esponendo la sua composizione chimica elementare e le nuove esperienze fisiologiche che saranno eseguiti su altri animali.

Laboratorio Chimico dell'Istituto tecnico Provinciale di Ravenna.

Tossicologia chimica dell'arsenico:

del Prof. FRANCESCO SELMI.

(Sunto di osservazioni edite ed inedite)

È da più anni che mi vado occupando di tutto quello che si riferisce alla ricerca dell'arsenico nei casi di perizie chimico tossicologiche, e raccolsi un certo numero di osservazioni e di fatti i quali vi si riferiscono e di cui dirò compendiosamente in questo scritto intrattenendomi però soltanto sulle cose principali.

Una delle difficoltà maggiori in cui il perito si abbatte è quella di procurarsi qualcuna di certe sostanze indispensabili che gli occorrono per le operazioni, tali che le possa dichiarare di purezza assoluta, specialmente per ciò che si riferisce al non contenere neppure una traccia di arsenico. Fra tali sostanze di cui fa uso, l'arsenico s'incontra più spesso nello zinco e nell'acido solforico, per cui deve farne l'assaggio, e purificarli ogni qualvolta è necessario.

Purificazione dello zinco. Questa purificazione non è facile ed apporta un grande consumo del metallo quando si procede nel modo solito di granularlo e fonderlo con nitro. Io immaginai un altro metodo, assai più spedito ed economico, che riuscì molto bene a me e ad alcuni miei colleghi che lo sperimentarono. Consiste nel prendere lo zinco arsenicale (s'intende quello che contiene soltanto una piccola quantità di arsenico), nel fonderlo in un crogiuolo di terra, e nell'immergervi con un arnese di ferro un pezzo di sale ammoniaco, che si deve tener fermo in sul fondo del crogiuolo. Succede una viva ebollizione, la quale continua finchè vi è del sale ammoniaco da volatilizzare; in appresso si versa lo zinco fuso nell'acqua fredda per granularlo.

Il sale ammoniaco converte l'arsenico in tricloruro che svapora ed impedisce nel tempo stesso che lo zinco si ossidi, di guisa che non rimane aderente al grogiuolo la più che menoma quantità di ossido di zinco, onde si può adoperare successivamente in molte altre operazioni somiglianti. A seconda della proporzione dell'arsenico, può bastare un'operazione sola ovvero converrà farne una seconda.

Prova dello zinco. Per la prova dello zinco la pratica m' insegnò che torna indispensabile di farlo reagire coll' acido solforico

fino al punto che sia cessato qualsivoglia sviluppo d'idrogeno, e siasi disciolto tutto il metallo. Ma occorre pur anco che il cannello orizzontale dell'apparecchio di Marsh sia disposto a seconda di quanto dirò più innanzi e che non si creda sicuri di non più ottenere contrassegno di arsenico, quand'anche non se ne fece palese dopo un ora continua di reazione.

Purificazione dell'acido solforico. I metodi consigliati da tutti gli autori consistono nell'aggiungere qualche ossidante all'acido arsenicale affine di convertire l'arsenico contenutovi in acido arsenico, partendo dall'opinione invalsa comunemente che l'arsenico nel grado maggiore di ossidazione non sia volatile, e perciò rimanga fisso nel residuo della storta. Le mie esperienze dimostrarono invece che l'acido arsenico, sebbene meno volatile dell'acido arsenioso, nondimeno esso pure può distillare coll'acido solforico, quando vi si sia concentrato fino ad un certo punto. Nel distillare non si dissocia come potrebbesi sospettare, poichè si riscontra come acido arsenico nel distillato. Ne consegue che quando si abbia un acido solforico molto arsenifero, e che si spinga troppo innanzi la distillazione, mentre si avranno le prime porzioni perfettamente pure, le successive cominceranno a contenere dell'arsenico, che sempre più andrà crescendo di mano in mano che si continua a distillare. Dato il caso che si facesse l'assaggio delle parti prime non arsenifere, a cui si mescolino le susseguenti, ne avverrà che si abbia un acido solforico creduto puro, mentre realmente non lo è. Ma vi è un altro fatto ed è questo, che facendo l' assaggio di un acido solforico con tracce appena di arsenico, adoperandone circa 100 grammi, e col tubo orizzontale dell'apparecchio disposto nel modo comune, può apparire che l'acido sia di una purezza assoluta, mentre con 400 o 500 grammi si vegga poi che vi sussiste qualche poco di arsenico. Per evitare gl'inconvenienti notati, cercai una maniera di purificazione dell'acido solforico diversa dalle conosciute; consiste nel distillarlo con cloruro di piombo, (100 a 150 grammi del cloruro per 1 chilogrammo dell' acido), crescendo gradatamente la temperatura fino a che l' acido incomincia a distillare. La reazione succede lenta e tranquilla, il cloruro di piombo scomparisce a poco a poco svolgendosi del gas cloridrico che si fa sciogliere in acqua distillata; l'arsenico si volatilizza in istato di tricloruro insieme col gas cloridrico. Quando l' acido solforico incomincia a distillare, si unisce un pallone alla storta, che si va mutando dopo che si raccolsero circa 20 centimetri cubi del distillato. Si andrà provando ciascuna frazione del distillato con acido solfidrico; quando si vede che coll' ultima porzione non manifesta

più indizi di arsenico, in allora si raccoglie a parte l'acido che continua a passare.

Il cloruro di piombo mi serve anche per assicurarmi se un dato acido solforico sia con certezza privo di arsenico, mettendone cioè a distillare un chilogrammo almeno.

Distruzione delle materie organiche. Proposi e praticai per varî anni un processo di distruzione delle materie organiche, in cui si fa la ricerca dell'arsenico, consistente nel bagnarle di acido solforico concentrato e puro in modo da formarne una poltiglia, dentro una storta tenuta in bagno di olio a 130°, in cui gorgoglia una corrente continua di gas cloridrico. La storta è unita ad un pallone tubulato, esso pure in bagno di olio a 130°, e che nella tubulatura porta un tubo di vetro, che pel braccio più lungo entra in una bottiglia di Woulf contenente dell'acqua distillata. La materia organica è incarbonita nella storta, tra l'acido solforico, mentre diventa tutta liquida; il gas cloridrico gorgogliandovi dentro porta via l'arsenico in istato di tricloruro, che si scioglie insieme coll'acido cloridrico nell' acqua della bottiglia di Woulf.

È un processo che riesce benissimo quando le materie animali sono fresche; l'arsenico rimane separato compiutamente dagli altri metalli che gli fossero uniti e che rimangono nella poltiglia solforica. Se però le materie da distruggere furono conservate nell'alcool o sono putrefatte, in allora s' incontra qualche maggiore difficoltà per la proporzione considerevole di acido solforoso che si forma e perchè si svolgono anche diversi prodotti volatili di natura organica, i quali passano pure a disciogliersi nell'acqua.

Quando Gautier pubblicò il suo metodo di distruzione delle materie organiche, essendomi sembrato più semplice e spedito del mio, tosto lo adottai; se non che trovai anche in esso certe difficoltà da sormontare, non diverse da quelle in cui mi era abbattuto nel mio processo. In primo luogo non è facile cogliere il vero punto in cui la soluzione acquosa del prodotto incarbonito contenga sì poco di materia oganica, non bene distrutta, da non impedire almeno in parte la precipitazione dell'arsenico col mezzo dell'idrogeno solforato; in secondo luogo i risultati non riescono tanto precisi e solleciti quanto dice l' autore, se le materie soggiacquero già ad un grado più o meno inoltrato di putrefazione. In questo caso è necessario insistere a lungo colle reazioni alternate dell'acido nitrico e dell' acido solforico per raggiungere il limite occorrente dell'incarbonimento, e col lungo insistere al calore, si finisce per avere una perdita più o meno considerevole di arsenico. Al presente io preferisco di di-

struggere fino ad un dato punto le materie organiche seguendo il metodo di Gautier; decompongo coll'acido solforoso i prodotti nitrosi rimanenti, scaccio l'eccesso di acido solforoso, e poscia introduco il residuo, stemperato nell'acido solforico, nel mio apparecchio ed opero colla corrente del gas cloridrico.

Disposizioni dell'apparecchio Marsh. A questo apparecchio feci alcune modificazioni utili, per ciò che spetta al tubo orizzontale. Scelgo questo di buon vetro di Boemia, indi vi faccio due strozzature o ristringimenti verso l'estremo che termina a punta. Ciascuna di tali strozzature dev' essere molto stretta, distante l' una dall' altra circa 15 centimetri, e la prima dev' essere mantenuta raffreddata di continuo mediante una striscia di stroppino di cotone che la avvolge e su cui discende dell'acqua da un serbatoio messo in alto e munito di rubinetto. In precedenza della prima strozzatura, e fino al limite in cui il tubo incomincia a restringersi avvolgo per 30 centimentri una striscia di lamierina sottile di *clinquant;* il tratto così avvolto lo scaldo con 6 ad 8 becchi, con una lunga lampada ad alcool od anche con fiamme di gas, regolando il calore in modo che il tubo diventi ben rosso senza che il vetro si fonda. Il tratto scaldato dev'essere di una lunghezza almeno di 25 a 28 centimetri.

Scaldo anche il pezzo di tubo tra le due strozzature con una semplice lampada ed alcool. Lo sviluppo dell' idrogeno lo regolo in guisa che accendendolo nella punta aperta del tubo, la fiamma apparisca molto piccola e non più di 2 a 3 millimetri.

Nella prima strozzatura restando reffreddata di continuo, si depone più accumulato l'arsenico, per cui l'anellino riesce più visibile coi caratteri che gli sono propri.

Esperienze apposite mi dimostrarono che colle disposizioni indicate si possono scoprire minime quantità di arsenico, fino a circa $^1/_{100}$ di milligrammo, risultato che non si ottiene coll'apparecchio comunemente adottato.

Reazioni sull' anello arsenicale. Quando non si ha che un solo anello arsenicale, ed anche molto piccolo, per cui non si può dividere in più parti affine di sottoporlo alle diverse prove che dimostrino essere veramente di arsenico, procuro di eseguire sul medesimo tre o quattro esperienze dalle quali la sua natura venga convalidata; e sono: 1° mentre passa nel tubo una lentissima corrente d'idrogeno accosto al tratto della strozzatura in cui è una piccolissima fiamma di lampada ad alcole, affine di verificarne la volatilità; 2° introduco nella boccia in cui si svolge l' idrogeno qualche poco di

solfuro di zinco in forma di latte con che si forma dell' idrogeno solforato, e nel tempo stesso accosto all'anellino la piccolissima fiamma indicata, con che si converte in solfuro giallo di arsenico; 3° faccio succedere una corrente di gas cloridrico, ed esamino se il cloruro formatosi resista inalterato; 4° stacco il tubo dall'apparecchio e v' introduco una o due goccie d'ammoniaca liquida che scioglie il solfuro, raccogliendo il liquido che ne faccio uscir fuori per la punta aperta, in piccolissima capsulina di porcellana; 5° evaporo l'ammoniaca con che il solfuro d'arsenico rimane nella capsulina in forma di una macchia gialla; 6° con una goccia di acido nitrico non molto concentrato e scaldando il meno possibile, trasformo l' arsenico in acido arsenioso, e questo in arsenito d' argento, di un bel giallo cedrino.

In qual modo determinare per approssimazione il peso di anellini di minime frazioni di milligrammo. Coll'apparecchio di Marsh, secondo le disposizioni da me adottate si ottengono anellini di arsenico da minime frazioni di milligrammo, non determinabili però direttamente colla bilancia, come sarebbero quelli di $^1/_{20}$, di $^1/_{50}$, di $^1/_{100}$, di $^1/_{200}$, ecc. di milligrammo. Nel caso in cui tornasse conto di conoscere per approssimazione a quanto possa corrispondere in peso uno de' piccolissimi anellini ottenuti, ne tengo in laboratorio preparata una serie di parecchie minime frazioni, con cui lo metto a confronto.

Volatilità dell' anidride arseniosa. Essendomi accorto che tenendo al calore dell'arsenico ossidato coll'acido nitrico, non trasformato per anche del tutto in acido arsenico, sebbene la temperatura fosse moderata, succedeva della perdita, venni in dubbio che l'acido arsenioso sia assai più volatile di quanto si crede, e perciò feci alcune esperienze dalle quali mi risultò che qualche traccia incomincia a volatilizzare al calore di 100°, e che la volatilizzazione riesce assai maggiore a 130°. Ne dedussi la necessità, quando si ossida l'arsenico con acido nitrico scaldando, e si riduce a secco il residuo, di operare con grandi cautele per non soffrire perdite dell' arsenico, avendo anche osservato che la trasformazione totale in acido arsenico, non avviene se non ripetendo due o tre volte l' ossidazione coll'acido nitrico.

Solubilità dell'anidride arseniosa nell'etere. Quando si cercano gli alcaloidi in un dato liquido, contenenti prodotti del trattamento delle materie animali, e si fa la prima operazione coll'etere, prima di rendere alcalina la soluzione acquosa, si deve avvertire che nel caso in cui vi fosse dell'acido arsenioso, esso verrebbe portato via

in parte dall'etere, il quale ne scioglie frazioni di milligrammo, maggiori o minori a seconda del grado di acidità del liquido.

Quali i prodotti che si riscontrano nelle urine degli avvelenati coll'arsenico. È noto che si trova l'arsenico nelle urine degli avvelenati con questo tossico e che continua a mostrarvisi per non pochi giorni dopo l'amministrazione. Non si conosce però in quale stato l'arsenico vi sussista e quali i prodotti anomali che vi si possano trovare.

Avendo voluto fare alcune ricerche in proposito, pregai il mio collega prof. Vella di avvelenarmi un grosso cane con tali proporzioni di acido arsenioso che non dovesse succederne la morte e raccoglierne ogni giorno le urine. I dettagli sul modo con cui fu amministrato l'acido arsenioso e sulle operazioni per separare i prodotti delle urine, saranno descritti nella memoria che pubblicherò in proposito. Mi limito ad avvertire che l'avvelenamento durò alcune settimane, senza che l'animale ne morisse, che divisi in quattro periodi le urine successivamente raccolte. Quelle del primo periodo erano state emesse nei primi tre giorni in cui fu incominciata l'amministrazione del veleno; quelle del secondo periodo appartenevano ai cinque giorni susseguenti; quelle del terzo periodo ai sette giorni che vennero dopo; finalmente quelle del quarto periodo furono raccolte fino alla cessazione dell'amministrazione.

Le urine del primo periodo contenevano un acido dell'arsenico, precipitabile colla barite, dell'ammoniaca, un composto arsenicale non precipitabile dalla barite neppure dopo avere aggiunto tanto di alcole assoluto da non aversi più intorbidamento, oltre ad un prodotto volatile e neutro non arsenicale ma fosforato.

Quelle del secondo periodo contenevano oltre ai nominati prodotti un'arsina volatile, che ottenni in cloridrato cristallizzato, e che nella dose di 27 milligrammi di cloridrato, sperimentata dal Prof. Vella sulle rane, si dimostrò un potente veleno, coi sintomi tetanici della stricnina.

Quelle del terzo periodo diedero pure prodotti uguali meno la base volatile che accompagnava l'ammoniaca in cui fu trovata una traccia appena sensibile di arsenico, che si mostrò venefica in sulla rana in dose di 50 milligrammi del cloridrato, meno venefica però dell'arsina del secondo periodo, e senza i fenomeni tetanici.

In quelle del quarto periodo sussistevano i prodotti come nelle precedenti, tranne che la base volatile che accompagnava l'ammoniaca non era arsenicale, e in dose di 50 milligrammi del cloridrato, non produsse che qualche leggiero segno di sconcerto sull'animale.

Non entro in considerazioni sulle cose che qui esposi brevemente, poichè le farò nella memoria da pubblicare in appresso; solo mi restringo ad avvertire il fatto curioso che l'arsina volatile e venefica contenuta nelle urine del secondo periodo, era somigliantissima, forse identica con un'arsina volatile, già da me ottenuta da uno stomaco di majale a cui aveva mescolato qualche grammo di acido arsenioso, e che tenni per alcuni mesi in recipiente chiuso a putrefare, su cui già lessi una memoria all'Accademia delle scienze di Bologna nell'adunanza del 1° aprile di quest'anno.

Tossicologia chimica del fosforo:

del prof. FRANCESCO SELMI.

(Osservazioni esperimentali edite ed inedite)

Racchiudo nel presente riassunto le diverse osservazioni pratiche che venni facendo sui modi diversi di scoprire il fosforo nei casi di avvelenamento, e che si riferiscono, od a modificazione di processi antecedenti che appartengono ad altri autori, od a maniere nuove di operare da me trovate. Una parte di quanto verrò compilando si riscontra sparsa ne' diversi miei scritti dati a stampa; un'altra parte non fu per anco pubblicata.

Processo di Scherer per riconoscere il vapore di fosforo. Consiste, come è noto, nell' introdurre strisce di carta imbevute di nitrato di argento, con altre imbevute di acetato di piombo, in un recipiente in cui fu introdotta la materia, che si sospetta contenere del fosforo libero, e che poi si scalda blandamente. La carta di piombo rimane bianca, mentre quella di argento s' imbrunisce, se dalle materie esala vapore di fosforo. Perchè l'annerimento avvenga nella sola carta di argento è necessario che insieme col fosforo non si svolga dell'idrogeno solforato.

Osservai durante la mia pratica tossicologica che vi sono dei casi in cui la carta di argento si può imbrunire, e quella di piombo rimane bianca, sebbene non vi siano vapori fosforati, e ciò succede quando per un effetto di fermentazione o di putrefazione incipiente in cui non apparì per anco l' acido solfidrico, ma bensì si vanno formando prodotti volatili riduttori, il nitrato di argento può essere

imbrunito per un semplice effetto di riduzione. In conseguenza io opero prendendo carta berzeliana purificata coll'acido nitrico diluito in modo che la sua cenere non contenga tracce di fosfato, come pure assaggio il nitrato di argento per assicurarmi che non contenga acido fosforico (cosa di cui non si può essere certi se non dopo fatta la prova), poi faccio uso di detta carta e di detto nitrato ambedue puri. Quando ottengo l' imbrunimento, cambio la carta di argento tante volte quante ne occorrono, poi raccolgo tutte le carte imbrunite, le incenerisco, sciolgo il residuo nell'acido nitrico, in cui cerco l'acido fosforico o col molibdato d'ammoniaca o con altro reagente.

Così facendo si può anche fare l' esperienza nel caso in cui si annerissero ad un tempo le due carte di piombo e di argento, potendo essere che nel tempo stesso la materia su cui si esperimenta, svolga acido solfidrico e vapore di fosforo.

Sul processo di Mitscherlich. Quando si ottiene l' anello luminoso, è certo che si raggiunge il massimo grado di sicurezza per concludere che le materie esaminate contengono del fosforo libero; è una delle più belle conquiste della tossicologia moderna. Se non che il fenomeno della fosforescenza viene impedito in più casi, specialmente se colle materie è mescolato dell'alcole, dell'etere, dell'essenza di trementina, certi prodotti della putrefazione, ecc., onde il caso che apparisca l'anello luminoso è più raro nella pratica di quanto in teoria si può presumere. Dirò in questo luogo come soglio procedere.

Se nulla mi fa sospettare che le materie non contengono veruna delle sostanze che impediscono la fosforescenza; se le materie stesse non devono poi essere sottoposte ad altre ricerche per altre sostanze venefiche, ad esempio per alcaloidi, in allora faccio subito la ricerca col processo di Mitscherlich; ma nel caso contrario dispongo l'operazione in altra maniera.

Introduco le materie sminuzzate e mescolate colla parte liquida, ed aggiuntavi dell'acqua se occorre, e dopo leggiero inacidimento, in una storta, in cui percorre una corrente di acido carbonico.

Alla storta si unisce un pallone tubulato, dalla cui tubulatura parte una canna di vetro, piegata due volte ad angolo retto, e che col braccio esteso s'immerge in acido nitrico puro e mantenuto tiepido. Scaccio l'aria interna col mezzo dell'acido carbonico, che faccio continuare in corrente lenta; scaldo la storta fino ad ebollizione che mantengo continua per un certo tempo. Il pallone deve essere raffreddato con una caduta di acqua ghiacciata. Fatta la distillazione e

raffreddato l'apparecchio senza che cessi l'acido carbonico, stacco il pallone e verso il distillato in una boccia che chiudo tosto con tappo smerigliato.

Se il distillato è acquoso e contiene appena piccole quantità o di alcole o di etere o di essenza di trementina, vi verso immediatamente alcuni centimetri cubi di solfuro di carbonio purificato di recente, agito più volte, lascio deporre il solfuro, decanto il liquido acquoso e verso in una capsula il solfuro medesimo, mettendolo ad evaporare spontaneamente, fino a che rimanga ad $1/5$ circa del suo volume, poi vi aggiungo 10 a 12 centimetri cubi di alcole assoluto, e lascio di nuovo evaporare fino a che sia scomparso l'odore del solfuro di carbonio.

Se il distillato conteneva del fosforo libero, questo trapassò per intero nel solfuro di carbonio, indi dal solfuro di carbonio nell'alcoole. Si avrà adunque una soluzione alcoolica di fosforo, sulla quale si sperimenta nel modo che segue.

Se ne versa 1 a 2 centimetri cubi in un bicchierino conico, e altrettanto in un secondo bicchierino; nel primo si fanno cadere alcune goccie di una soluzione di biioduro di mercurio nell'alcoole assoluto e nel secondo alcune goccie di una soluzione pure alcoolica di nitrato di argento. Basta un millesimo di milligrammo di fosforo per ogni centimetro cubo dell'alcole, perchè col biioduro di mercurio apparisca un coloramento giallognolo, se non subito, non molto dopo, e perchè col nitrato di argento il liquido diventi bruno ed a poco a poco si depongano fiocchetti bruni.

Quando anche col fosforo si fosse sciolto un poco di essenza di trementina, non si avrebbe ostacolo alla buona riuscita delle due reazioni.

A questo punto si può procedere per due maniere diverse ad una maggiore verificazione del fosforo.

Una consiste nell'aggiungere a tutta la rimanente soluzione alcolica di fosforo alcune goccie della soluzione alcolica di nitrato di argento, operando in capsulina di porcellana, che tosto si copre con lastra di vetro, lasciandola in quiete finchè il precipitato bruno si sia deposto.

In allora si decanta con diligenza il liquido divenuto limpido e scolorito, si versa dell'alcoole assoluto nella capsulina, si lascia deporre di nuovo e si ripete il lavacro due o tre volte. Si uniscono i lavacri alcoolici col primo liquido che fu decantato.

Si lascia evaporare l'alcole che bagna il precipitato bruno fino a che questo è secco, indi su di esso si fa cadere quà e là qualche

goccia di acido nitrico, con cui passa ad un bel colore giallo cedrino, che si mantiene tale finchè non si bagna con acqua; nell'atto in cui l'acqua lo tocca diventa nero e cristallino. Si decanta l'acqua, si unisce col liquido alcolico che si era tenuto a parte, ed ivi si cerca l'acido fosforico. Anche nel composto nero si cerca l'acido fosforico, ossidandolo con acido nitrico, precipitando l'argento con acido cloridrico e poi col reattivo molibdico ecc.

Siccome tutte le reazioni descritte si hanno soltanto col fosforo, perciò ne viene la certezza che dal distillato acquoso il solfuro di carbonio sottrasse del fosforo libero.

Un'altra maniera per riconoscere se l'ultima soluzione nitrica contiene dell'acido fosforico, è quella, in cambio del reattivo molibdico, di evaporare il liquido acido fino a secco, far cadere una goccia di acqua sul residuo, ed immergervi la punta di un beccuccio di platino, indi sovrapporre il detto beccuccio ad un altro pure di platino da cui esce una corrente d'idrogeno. Si accende il gas e la fiamma si colora di verde a cagione dell'acido fosforico che rimase aderente al beccuccio esterno.

Si può anche, quando si fece il trasporto del fosforo dal solfuro di carbonio all'alcole assoluto, dopo che tutto il solfuro sia svanito, e dopo avere fatti gli assaggi coll'ioduro di mercurio ed il nitrato d'argento, si può, ripeto, prendere l'alcoole fosforato e farlo cadere in una boccia di Woulf in cui si svolga dell'idrogeno tra lo zinco e l'acido solforico. Nell'atto in cui si fa l'aggiunta dell'alcoole fosforato, si sveglia una reazione vivacissima, in allora accendendo l'idrogeno si vede che la fiamma è colorata di un bel verde. Disponendo l'apparecchio in modo che la fiamma entri in un'ampia canna, ristretta a coda nell'estremo opposto, e piegata in modo ch'entri nel foro di un tappo con cui è chiusa una boccetta, mentre per un altro foro ed un tubo di vetro, vi è unito un aspiratore, si raccoglie l'acqua prodotta dalla combustione dell'idrogeno, e con essa l'acido fosforico che si forma dal fosforo, e che poi si verifica col reattivo molibdico.

Se i visceri furono conservati nell'alcoole dopo averli sminuzzati e digeriti nell'alcoole stesso, si passa alla distillazione in corrente di acido carbonico. Quando tutto l'alcoole distillò si aggiunge acqua distillata nella storta e si continua a distillare. Il liquido acquoso alcoolico che si raccolse nel collettore contiene il fosforo libero. Vi si aggiunge qualche centimetro cubo di solfuro di carbonio che si scioglie, indi si diluisce con acqua distillata fino al punto che, continuando a versarne, non produce più del torbidamento. Si lascia in

quiete; tutto il solfuro di carbonio precipita al fondo, portando con se il fosforo, di cui non rimane che una traccia appena sensibile nel liquido sovrastante. Ciò eseguito, si continua l'operazione come fu descritto di sopra.

Si era creduto che dalla putrefazione delle sostanze animali non si svolgono dei prodotti fosforati volatili; ciò non è vero; le materie cadaveriche quando incominciarono a putrefarsi, danno uno di tali prodotti; come io dimostrai colle mie esperienze, l'albumina ed il torlo di uovo, nel putrefarsi, fanno lo stesso.

Si era pure annunziato che nei casi di avvelenamento col fosforo, è inutile farne la ricerca nell'urina, tanto in quella emessa prima della morte, quanto nell'altra che è contenuta nella vescica del cadavere. Da mie ricerche che risalgono fino al 1874, che furono confermate nel 1878 dai Dottori Pesci e Streppa e dal Prof. Pollacci, risulta invece che dall'urina si possono ottenere prove sicure che vi fu avvelenamento di fosforo. Nuove ricerche eseguite da me in quest'anno, già pubblicate in parte, ed in parte non per anco date a stampa, ma comunicate nel maggio scorso all'Accademia delle Scienze di Bologna, fecero vedere sempre di più quale e quanta sia l'importanza che si esamini l'umore urinoso.

In generale si trova quanto segue.

1° L'urina versata in recipiente immerso nel ghiaccio, e chiuso con tappo portante una striscia di carta imbevuta di nitrato di argento, imbrunisce la carta; dopo 18 a 20 ore, si estrae la carta e si cerca se colle reazioni indicate in addietro fornisce il precipitato giallo col reattico molibdico.

2° Trattando l'urina con latte di barita fino a reazione sulla carta di curcuma e poi con alcole assoluto fino a formazione di precipitato, raccogliendo questo, lavandolo con alcole debole e poi sperimentandolo coll'idrogeno nascente, si ha la reazione degli acidi minori del fosforo.

3° Distillando il liquido alcoolico urinoso, si ottiene un principio volatile neutro e fosforato, non che una fosfina volatile che ha odore di pesce fracido e che forma sali cristallizzati.

4° Trattando con barita, il residuo urinoso acquoso che rimane dalla distillazione dell'alcoole, si ottiene un'altra fosfina volatile, diversa dalla precedente, e talvolta anche una terza fosfina, ma fissa e che si estrae col mezzo del cloroformio.

5° Quando si possano avere 2 litri almeno dell'urina fosforata, si riesce ad ottenere una tale quantità delle fosfine volatili da poterle esperimentare sulle rane e si trova che producono fenomeni speciali, susseguiti da morte.

struggere fino ad un dato punto le materie organiche seguendo il metodo di Gautier; decompongo coll'acido solforoso i prodotti nitrosi rimanenti, scaccio l'eccesso di acido solforoso, e poscia introduco il residuo, stemperato nell'acido solforico, nel mio apparecchio ed opero colla corrente del gas cloridrico.

Disposizioni dell'apparecchio Marsh. A questo apparecchio feci alcune modificazioni utili, per ciò che spetta al tubo orizzontale. Scelgo questo di buon vetro di Boemia, indi vi faccio due strozzature o ristringimenti verso l'estremo che termina a punta. Ciascuna di tali strozzature dev' essere molto stretta, distante l' una dall' altra circa 15 centimetri, e la prima dev' essere mantenuta raffreddata di continuo mediante una striscia di stroppino di cotone che la avvolge e su cui discende dell'acqua da un serbatoio messo in alto e munito di rubinetto. In precedenza della prima strozzatura, e fino al limite in cui il tubo incomincia a restringersi avvolgo per 30 centimentri una striscia di lamierina sottile di *clinquant;* il tratto così avvolto lo scaldo con 6 ad 8 becchi, con una lunga lampada ad alcool od anche con fiamme di gas, regolando il calore in modo che il tubo diventi ben rosso senza che il vetro si fonda. Il tratto scaldato dev'essere di una lunghezza almeno di 25 a 28 centimetri.

Scaldo anche il pezzo di tubo tra le due strozzature con una semplice lampada ed alcool. Lo sviluppo dell' idrogeno lo regolo in guisa che accendendolo nella punta aperta del tubo, la fiamma apparisca molto piccola e non più di 2 a 3 millimetri.

Nella prima strozzatura restando reffreddata di continuo, si depone più accumulato l'arsenico, per cui l'anellino riesce più visibile coi caratteri che gli sono propri.

Esperienze apposite mi dimostrarono che colle disposizioni indicate si possono scoprire minime quantità di arsenico, fino a circa $^1/_{50}$ di milligrammo, risultato che non si ottiene coll'apparecchio comunemente adottato.

Reazioni sull' anello arsenicale. Quando non si ha che un solo anello arsenicale, ed anche molto piccolo, per cui non si può dividere in più parti affine di sottoporlo alle diverse prove che dimostrino essere veramente di arsenico, procuro di eseguire sul medesimo tre o quattro esperienze dalle quali la sua natura venga convalidata; e sono: 1° mentre passa nel tubo una lentissima corrente d'idrogeno accosto al tratto della strozzatura in cui è una piccolissima fiamma di lampada ad alcole, affine di verificarne la volatilità; 2° introduco nella boccia in cui si svolge l' idrogeno qualche poco di

solfuro di zinco in forma di latte con che si forma dell' idrogeno solforato, e nel tempo stesso accosto all'anellino la piccolissima fiamma indicata, con che si converte in solfuro giallo di arsenico; 3° faccio succedere una corrente di gas cloridrico, ed esamino se il cloruro formatosi resista inalterato; 4° stacco il tubo dall'apparecchio e v' introduco una o due goccie d'ammoniaca liquida che scioglie il solfuro, raccogliendo il liquido che ne faccio uscir fuori per la punta aperta, in piccolissima capsulina di porcellana; 5° evaporo l'ammoniaca con che il solfuro d'arsenico rimane nella capsulina in forma di una macchia gialla; 6° con una goccia di acido nitrico non molto concentrato e scaldando il meno possibile, trasformo l' arsenico in acido arsenioso, e questo in arsenito d' argento, di un bel giallo cedrino.

In qual modo determinare per approssimazione il peso di anellini di minime frazioni di milligrammo. Coll'apparecchio di Marsh, secondo le disposizioni da me adottate si ottengono anellini di arsenico da minime frazioni di milligrammo, non determinabili però direttamente colla bilancia, come sarebbero quelli di $^1/_{20}$, di $^1/_{50}$, di $^1/_{100}$, di $^1/_{200}$, ecc. di milligrammo. Nel caso in cui tornasse conto di conoscere per approssimazione a quanto possa corrispondere in peso uno de' piccolissimi anellini ottenuti, ne tengo in laboratorio preparata una serie di parecchie minime frazioni, con cui lo metto a confronto.

Volatilità dell' anidride arseniosa. Essendomi accorto che tenendo al calore dell'arsenico ossidato coll'acido nitrico, non trasformato per anche del tutto in acido arsenico, sebbene la temperatura fosse moderata, succedeva della perdita, venni in dubbio che l'acido arsenioso sia assai più volatile di quanto si crede, e perciò feci alcune esperienze dalle quali mi risultò che qualche traccia incomincia a volatilizzare al calore di 100°, e che la volatilizzazione riesce assai maggiore a 130°. Ne dedussi la necessità, quando si ossida l'arsenico con acido nitrico scaldando, e si riduce a secco il residuo, di operare con grandi cautele per non soffrire perdite dell' arsenico, avendo anche osservato che la trasformazione totale in acido arsenico, non avviene se non ripetendo due o tre volte l' ossidazione coll'acido nitrico.

Solubilità dell'anidride arseniosa nell'etere. Quando si cercano gli alcaloidi in un dato liquido, contenenti prodotti del trattamento delle materie animali, e si fa la prima operazione coll'etere, prima di rendere alcalina la soluzione acquosa, si deve avvertire che nel caso in cui vi fosse dell'acido arsenioso, esso verrebbe portato via

in parte dall'etere, il quale ne scioglie frazioni di milligrammo, maggiori o minori a seconda del grado di acidità del liquido.

Quali i prodotti che si riscontrano nelle urine degli avvelenati coll'arsenico. È noto che si trova l'arsenico nelle urine degli avvelenati con questo tossico e che continua a mostrarvisi per non pochi giorni dopo l'amministrazione. Non si conosce però in quale stato l'arsenico vi sussista e quali i prodotti anomali che vi si possano trovare.

Avendo voluto fare alcune ricerche in proposito, pregai il mio collega prof. Vella di avvelenarmi un grosso cane con tali proporzioni di acido arsenioso che non dovesse succederne la morte e raccoglierne ogni giorno le urine. I dettagli sul modo con cui fu amministrato l'acido arsenioso e sulle operazioni per separare i prodotti delle urine, saranno descritti nella memoria che pubblicherò in proposito. Mi limito ad avvertire che l'avvelenamento durò alcune settimane, senza che l'animale ne morisse, che divisi in quattro periodi le urine successivamente raccolte. Quelle del primo periodo erano state emesse nei primi tre giorni in cui fu incominciata l'amministrazione del veleno; quelle del secondo periodo appartenevano ai cinque giorni susseguenti; quelle del terzo periodo ai sette giorni che vennero dopo; finalmente quelle del quarto periodo furono raccolte fino alla cessazione dell'amministrazione.

Le urine del primo periodo contenevano un acido dell'arsenico. precipitabile colla barite, dell'ammoniaca, un composto arsenicale non precipitabile dalla barite neppure dopo avere aggiunto tanto di alcole assoluto da non aversi più intorbidamento, oltre ad un prodotto volatile e neutro non arsenicale ma fosforato.

Quelle del secondo periodo contenevano oltre ai nominati prodotti un'arsina volatile, che ottenni in cloridrato cristallizzato, e che nella dose di 27 milligrammi di cloridrato, sperimentata dal Prof. Vella sulle rane, si dimostrò un potente veleno, coi sintomi tetanici della stricnina.

Quelle del terzo periodo diedero pure prodotti uguali meno la base volatile che accompagnava l'ammoniaca in cui fu trovata una traccia appena sensibile di arsenico, che si mostrò venefica in sulla rana in dose di 50 milligrammi del cloridrato, meno venefica però dell'arsina del secondo periodo, e senza i fenomeni tetanici.

In quelle del quarto periodo sussistevano i prodotti come nelle precedenti, tranne che la base volatile che accompagnava l'ammoniaca non era arsenicale, e in dose di 50 milligrammi del cloridrato, non produsse che qualche leggiero segno di sconcerto sull'animale.

Non entro in considerazioni sulle cose che qui esposi brevemente, poichè le farò nella memoria da pubblicare in appresso; solo mi restringo ad avvertire il fatto curioso che l'arsina volatile e venefica contenuta nelle urine del secondo periodo, era somigliantissima, forse identica con un'arsina volatile, già da me ottenuta da uno stomaco di majale a cui aveva mescolato qualche grammo di acido arsenioso, e che tenni per alcuni mesi in recipiente chiuso a putrefare, su cui già lessi una memoria all'Accademia delle scienze di Bologna nell'adunanza del 1° aprile di quest'anno.

Tossicologia chimica del fosforo:

del prof. FRANCESCO SELMI.

(Osservazioni esperimentali edite ed inedite)

Racchiudo nel presente riassunto le diverse osservazioni pratiche che venni facendo sui modi diversi di scoprire il fosforo nei casi di avvelenamento, e che si riferiscono, od a modificazione di processi antecedenti che appartengono ad altri autori, od a maniere nuove di operare da me trovate. Una parte di quanto verrò compilando si riscontra sparsa ne' diversi miei scritti dati a stampa; un'altra parte non fu per anco pubblicata.

Processo di Scherer per riconoscere il vapore di fosforo. Consiste, come è noto, nell' introdurre strisce di carta imbevute di nitrato di argento, con altre imbevute di acetato di piombo, in un recipiente in cui fu introdotta la materia, che si sospetta contenere del fosforo libero, e che poi si scalda blandamente. La carta di piombo rimane bianca, mentre quella di argento s' imbrunisce, se dalle materie esala vapore di fosforo. Perchè l'annerimento avvenga nella sola carta di argento è necessario che insieme col fosforo non si svolga dell'idrogeno solforato.

Osservai durante la mia pratica tossicologica che vi sono dei casi in cui la carta di argento si può imbrunire, e quella di piombo rimane bianca, sebbene non vi siano vapori fosforati, e ciò succede quando per un effetto di fermentazione o di putrefazione incipiente in cui non apparì per anco l' acido solfidrico, ma bensì si vanno formando prodotti volatili riduttori, il nitrato di argento può essere

imbrunito per un semplice effetto di riduzione. In conseguenza io opero prendendo carta berzeliana purificata coll'acido nitrico diluito in modo che la sua cenere non contenga tracce di fosfato, come pure assaggio il nitrato di argento per assicurarmi che non contenga acido fosforico (cosa di cui non si può essere certi se non dopo fatta la prova), poi faccio uso di detta carta e di detto nitrato ambedue puri. Quando ottengo l' imbrunimento, cambio la carta di argento tante volte quante ne occorrono, poi raccolgo tutte le carte imbrunite, le incenerisco, sciolgo il residuo nell'acido nitrico, in cui cerco l'acido fosforico o col molibdato d'ammoniaca o con altro reagente.

Così facendo si può anche fare l' esperienza nel caso in cui si annerissero ad un tempo le due carte di piombo e di argento, potendo essere che nel tempo stesso la materia su cui si esperimenta, svolga acido solfidrico e vapore di fosforo.

Sul processo di Mitscherlich. Quando si ottiene l' anello luminoso, è certo che si raggiunge il massimo grado di sicurezza per concludere che le materie esaminate contengono del fosforo libero; è una delle più belle conquiste della tossicologia moderna. Se non che il fenomeno della fosforescenza viene impedito in più casi, specialmente se colle materie è mescolato dell'alcole, dell'etere, dell'essenza di trementina, certi prodotti della putrefazione, ecc., onde il caso che apparisca l'anello luminoso è più raro nella pratica di quanto in teoria si può presumere. Dirò in questo luogo come soglio procedere.

Se nulla mi fa sospettare che le materie non contengono veruna delle sostanze che impediscono la fosforescenza; se le materie stesse non devono poi essere sottoposte ad altre ricerche per altre sostanze venefiche, ad esempio per alcaloidi, in allora faccio subito la ricerca col processo di Mitscherlich; ma nel caso contrario dispongo l'operazione in altra maniera.

Introduco le materie sminuzzate e mescolate colla parte liquida, ed aggiuntavi dell'acqua se occorre, e dopo leggiero inacidimento, in una storta, in cui percorre una corrente di acido carbonico.

Alla storta si unisce un pallone tubulato, dalla cui tubulatura parte una canna di vetro, piegata due volte ad angolo retto, e che col braccio esteso s'immerge in acido nitrico puro e mantenuto tiepido. Scaccio l'aria interna col mezzo dell'acido carbonico, che faccio continuare in corrente lenta; scaldo la storta fino ad ebollizione che mantengo continua per un certo tempo. Il pallone deve essere raffreddato con una caduta di acqua ghiacciata. Fatta la distillazione e

raffreddato l'apparecchio senza che cessi l'acido carbonico, stacco il pallone e verso il distillato in una boccia che chiudo tosto con tappo smerigliato.

Se il distillato è acquoso e contiene appena piccole quantità o di alcole o di etere o di essenza di trementina, vi verso immediatamente alcuni centimetri cubi di solfuro di carbonio purificato di recente, agito più volte, lascio deporre il solfuro, decanto il liquido acquoso e verso in una capsula il solfuro medesimo, mettendolo ad evaporare spontaneamente, fino a che rimanga ad $1/5$ circa del suo volume, poi vi aggiungo 10 a 12 centimetri cubi di alcole assoluto, e lascio di nuovo evaporare fino a che sia scomparso l'odore del solfuro di carbonio.

Se il distillato conteneva del fosforo libero, questo trapassò per intero nel solfuro di carbonio, indi dal solfuro di carbonio nell'alcoole. Si avrà adunque una soluzione alcoolica di fosforo, sulla quale si sperimenta nel modo che segue.

Se ne versa 1 a 2 centimetri cubi in un bicchierino conico, e altrettanto in un secondo bicchierino; nel primo si fanno cadere alcune goccie di una soluzione di biioduro di mercurio nell'alcoole assoluto e nel secondo alcune goccie di una soluzione pure alcoolica di nitrato di argento. Basta un millesimo di milligrammo di fosforo per ogni centimetro cubo dell'alcole, perchè col biioduro di mercurio apparisca un coloramento giallognolo, se non subito, non molto dopo, e perchè col nitrato di argento il liquido diventi bruno ed a poco a poco si depongano fiocchetti bruni.

Quando anche col fosforo si fosse sciolto un poco di essenza di trementina, non si avrebbe ostacolo alla buona riuscita delle due reazioni.

A questo punto si può procedere per due maniere diverse ad una maggiore verificazione del fosforo.

Una consiste nell'aggiungere a tutta la rimanente soluzione alcolica di fosforo alcune goccie della soluzione alcolica di nitrato di argento, operando in capsulina di porcellana, che tosto si copre con lastra di vetro, lasciandola in quiete finchè il precipitato bruno si sia deposto.

In allora si decanta con diligenza il liquido divenuto limpido e scolorito, si versa dell'alcoole assoluto nella capsulina, si lascia deporre di nuovo e si ripete il lavacro due o tre volte. Si uniscono i lavacri alcoolici col primo liquido che fu decantato.

Si lascia evaporare l'alcole che bagna il precipitato bruno fino a che questo è secco, indi su di esso si fa cadere quà e là qualche

goccia di acido nitrico, con cui passa ad un bel colore giallo cedrino, che si mantiene tale finchè non si bagna con acqua; nell'atto in cui l'acqua lo tocca diventa nero e cristallino. Si decanta l'acqua, si unisce col liquido alcolico che si era tenuto a parte, ed ivi si cerca l'acido fosforico. Anche nel composto nero si cerca l'acido fosforico, ossidandolo con acido nitrico, precipitando l'argento con acido cloridrico e poi col reattivo molibdico ecc.

Siccome tutte le reazioni descritte si hanno soltanto col fosforo, perciò ne viene la certezza che dal distillato acquoso il solfuro di carbonio sottrasse del fosforo libero.

Un'altra maniera per riconoscere se l'ultima soluzione nitrica contiene dell'acido fosforico, è quella, in cambio del reattivo molibdico, di evaporare il liquido acido fino a secco, far cadere una goccia di acqua sul residuo, ed immergervi la punta di un beccuccio di platino, indi sovrapporre il detto beccuccio ad un altro pure di platino da cui esce una corrente d'idrogeno. Si accende il gas e la fiamma si colora di verde a cagione dell'acido fosforico che rimase aderente al beccuccio esterno.

Si può anche, quando si fece il trasporto del fosforo dal solfuro di carbonio all'alcole assoluto, dopo che tutto il solfuro sia svanito, e dopo avere fatti gli assaggi coll'ioduro di mercurio ed il nitrato d'argento, si può, ripeto, prendere l'alcoole fosforato e farlo cadere in una boccia di Woulf in cui si svolga dell'idrogeno tra lo zinco e l'acido solforico. Nell'atto in cui si fa l'aggiunta dell'alcoole fosforato, si sveglia una reazione vivacissima, in allora accendendo l'idrogeno si vede che la fiamma è colorata di un bel verde. Disponendo l'apparecchio in modo che la fiamma entri in un'ampia canna, ristretta a coda nell'estremo opposto, e piegata in modo ch'entri nel foro di un tappo con cui è chiusa una boccetta, mentre per un altro foro ed un tubo di vetro, vi è unito un aspiratore, si raccoglie l'acqua prodotta dalla combustione dell'idrogeno, e con essa l'acido fosforico che si forma dal fosforo, e che poi si verifica col reattivo molibdico.

Se i visceri furono conservati nell'alcoole dopo averli sminuzzati e digeriti nell'alcoole stesso, si passa alla distillazione in corrente di acido carbonico. Quando tutto l'alcoole distillò si aggiunge acqua distillata nella storta e si continua a distillare. Il liquido acquoso alcoolico che si raccolse nel collettore contiene il fosforo libero. Vi si aggiunge qualche centimetro cubo di solfuro di carbonio che si scioglie, indi si diluisce con acqua distillata fino al punto che, continuando a versarne, non produce più del torbidamento. Si lascia in

quiete; tutto il solfuro di carbonio precipita al fondo, portando con se il fosforo, di cui non rimane che una traccia appena sensibile nel liquido sovrastante. Ciò eseguito, si continua l'operazione come fu descritto di sopra.

Si era creduto che dalla putrefazione delle sostanze animali non si svolgono dei prodotti fosforati volatili; ciò non è vero; le materie cadaveriche quando incominciarono a putrefarsi, danno uno di tali prodotti; come io dimostrai colle mie esperienze, l'albumina ed il torlo di uovo, nel putrefarsi, fanno lo stesso.

Si era pure annunziato che nei casi di avvelenamento col fosforo, è inutile farne la ricerca nell'urina, tanto in quella emessa prima della morte, quanto nell'altra che è contenuta nella vescica del cadavere. Da mie ricerche che risalgono fino al 1874, che furono confermate nel 1878 dai Dottori Pesci e Streppa e dal Prof. Pollacci, risulta invece che dall'urina si possono ottenere prove sicure che vi fu avvelenamento di fosforo. Nuove ricerche eseguite da me in quest'anno, già pubblicate in parte, ed in parte non per anco date a stampa, ma comunicate nel maggio scorso all'Accademia delle Scienze di Bologna, fecero vedere sempre di più quale e quanta sia l'importanza che si esamini l'umore urinoso.

In generale si trova quanto segue.

1° L'urina versata in recipiente immerso nel ghiaccio, e chiuso con tappo portante una striscia di carta imbevuta di nitrato di argento, imbrunisce la carta; dopo 18 a 20 ore, si estrae la carta e si cerca se colle reazioni indicate in addietro fornisce il precipitato giallo col reattico molibdico.

2° Trattando l'urina con latte di barita fino a reazione sulla carta di curcuma e poi con alcole assoluto fino a formazione di precipitato, raccogliendo questo, lavandolo con alcole debole e poi sperimentandolo coll'idrogeno nascente, si ha la reazione degli acidi minori del fosforo.

3° Distillando il liquido alcoolico urinoso, si ottiene un principio volatile neutro e fosforato, non che una fosfina volatile che ha odore di pesce fracido e che forma sali cristallizzati.

4° Trattando con barita, il residuo urinoso acquoso che rimane dalla distillazione dell'alcoole, si ottiene un'altra fosfina volatile, diversa dalla precedente, e talvolta anche una terza fosfina, ma fissa e che si estrae col mezzo del cloroformio.

5° Quando si possano avere 2 litri almeno dell'urina fosforata, si riesce ad ottenere una tale quantità delle fosfine volatili da poterle esperimentare sulle rane e si trova che producono fenomeni speciali, susseguiti da morte.

6° Negli avvelenamenti acuti i tre prodotti principali indicati, l'acido minore del fosforo, il prodotto fosforato neutro e volatile e qualcuna delle fosfine, si manifestano come negli avvelenamenti meno gravi, curati coll' essenza di trementina e la guarigione dell'avvelenato.

7° Negli avvelenamenti acuti, nell' urina abbondano gli acidi minori del fosforo assai più che nei lenti, nei quali vanno a poco a poco diminuendo.

8° Negli avvelenamenti lenti le fosfine si trovano anche dopo più giorni dall'ingestione del fosforo, tranne che le susseguenti non sono identiche colle prime.

In un caso di suicidio, inghiottendo della pasta fosforata e di morte piuttosto rapida, avendo potuto esaminare il cervello ed il fegato tolti di fresco dal cadavere, potei verificare, rispetto al cervello:

1° Che il precipitato baritico diede la reazione degli acidi minori del fosforo;

2° Che distillando l'alcole si svolse un principio volatile fosforato e neutro come dall'urina;

3° Che pure si svolsero fosfine volatili, una delle quali coll'odore di nicotina, ma fugace, e venefiche quelle che si poterono sperimentare in proporzioni sufficienti sulle rane.

Rispetto al fegato risulta dalle indagini fatte:

1° Che il precipitato baritico non diede la reazione degli acidi minori del fosforo;

2° Che il distillato alcoolico, conteneva il principio volatile, neutro e fosforato;

3° Che si separarono fosfine volatili, fornite di azione fisiologica, una delle quali di odore somigliantissimo a quella della coniina, ma differente per vari caratteri e producente dei sali cristallizzati.

Dalle cose esposte in ordine alle ricerche sull'urina, sul cervello e sul fegato degli avvelenati col fosforo, si vede che si può determinare la natura dell'avvelenamento quando anche manchino il fosforo libero nei visceri che sono consegnati di consueto per la perizia tossicologica, e quando anche non si presentino nello stesso caso gl'indizi degli acidi minori del fosforo. Posto che non sia avvenuta la morte dell'avvelenato, l'urina presterà un servigio importantissimo al perito; avvenuta la morte, dall'urina del cadavere, dal cervello e dal fegato, si potranno ottenere dati di grande valore.

Avrei d'aggiungere qualche altra considerazione di ordine fisiologico e patologico, ma la brevità del tempo non me lo consente.

Confronti chimico-analitici dei limoni sani ed ammalati;

Ricerche del Dr. LEONARDO RICCIARDI.

È da qualche anno che questa fertile isola viene colpita in una delle sue produzioni agricole più vantaggiose, cioè negli agrumeti. Prima venne la malattia della *gomma*, oggi si è aggiunta quella del *pidocchio* (*Mythylapsis flavescens*).

Molti si sono occupati per liberare gli agrumeti dalla malattia della gomma, come molti oggi suggeriscono tanti rimedî per distruggere i pidocchi; ma che io sappia nessuno dei rimedî proposti ha liberato le piante dalle infezioni.

Per istudiare se la malattia della gomma e l'invasione dei pidocchi siano dipendenti dallo squilibrio delle sostanze minerali che costituiscono le piante, ho intrapreso una serie di ricerche chimiche sopra alcune piante sane ed altre attaccate dalla malattia della gomma ed invase dal pidocchio.

Per tali ricerche ho distribuito il lavoro nel modo seguente:

1° Ricerche sulle proprietà fisiche e composizione chimica del terreno.

2° Ricerche sulla composizione chimica delle sostanze minerali, del tronco, delle foglie e delle singole parti del frutto.

3° Determinai il peso di cento foglie completamente sviluppate, il peso medio di quaranta frutti; così il peso delle scorze, del mesocarpio, del sugo e dei semi.

Oltre alla quantità di acqua determinata a + 100° C, preparai le ceneri colla massima cura, ed alla meno alta temperatura possibile.

I risultati analitici indicano la composizione di dette ceneri, dedottane l'anidride carbonica, il carbone e le altre sostanze estranee.

Limone (Citrus Medica. Lin.)

Tronco di pianta sana.

Acqua a + 100° C .	29,34
Sostanze organiche .	67,10
Sostanze minerali .	3,56
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del tronco

K_2O.	9,63
Na_2O	0,31
CaO	44,89
MgO	20,77
Fe_2O_3 con tracce di Mn . .	3,62
SO_3.	5,02
SiO_2	1,82
Ph_2O_5	13,09
Cl	tracce
Materie indeterminate e perdite	0,85
	100,00

Foglie

Cento foglie pesano grammi 104.00

Cento parti in peso di foglie contengono:

Acqua a + 100° C .	53,83
Sostanze organiche .	38,37
Sostanze minerali .	7,80
	100,00

Azoto in cento parti di foglie essiccate a 100° C: 2,12

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle foglie

K_2O.	12,49
Na_2O	2,03
CaO	54,48
MgO	15,32
Fe_2O_3	1,07
SO_3.	4,67
SiO_2	3,03
Ph_2O_5	5,13
Cl	tracce
Materie indeterminate e perdite	1,78
	100,00

Frutti—Media di quaranta frutti:

Scorze.	25,88
Semi	2,12
Sugo	34,32
Mesocarpio	26,88
	89,20

Composizione centesimale di un frutto

Scorze.	29,02
Semi	2,38
Sugo	38,47
Mesocarpio	30,13
	100,00

Scorze—Composizione centesimale

Acqua a + 100° C .	81,14
Sostanze organiche .	14,79
Sostanze minerali .	4,07
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle scorze

K_2O.	35,62
Na_2O	3,09
CaO.	39,75
MgO	10,84
SO_3.	2,97
SiO_2	0,93
Ph_2O_5 (con tracce di ferro) .	5,56
Materie indeterminate e perdite	1,24
	100,00

Mesocarpio—Composizione centesimale

Acqua a + 100° C .	86,20
Sostanze oganiche .	10,75
Sostanze minerali. .	3,05
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del mesocarpio

K_2O.	15,36
Na_2O	2,42
CaO	41,87
MgO	12,98
SO_3.	4,29
SiO_2	1,18
Ph_2O_5 con tracce di ferro .	20,73
Materie indeterminate e perdite	1,17
	100,00

Sugo.

Densità presa con la bilancia di Mohr a + 15° C: 1,041

Composizione centesimale del sugo

Acqua a + 100° C .	83,80
Sostanze organiche .	14,85
Sostanze minerali. .	1,35
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del sugo

K_2O.	57,64
Na_2O	1,87
CaO	13,74
MgO	5,12
Fe_2O_3	1,43
SO_3.	4,12
SiO_2	1,38
Ph_2O_5	14,06
Materie indeterminate e perdite	0,64
	100,00

Semi—Composizione centesimale dei semi

Acqua a + 100° C .	50,59
Sostanze organiche .	46,82
Sostanze minerali .	2,59
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri dei semi

K_2O.	38,74
Na_2O	1,75
CaO.	17,94
MgO	5,13
Fe_2O_3	0,48
SO_3.	2,76
SiO_2	0,97
Ph_2O_5	30,79
Cl	0.46
Materie indeterminate e perdite	0,98
	100,00

TERRENO.

La terra, il tronco, le foglie e i frutti mi furono gentilmente offerti dall'egregio Signor Ing. Sebastiano Lanzerotti, da un suo fondo denominato Arenella contrada Campochiaro.

Il terreno è alluvionale pliocenico.

Analisi meccanica.

Ciottoli e radici . . .	gr. 9,00
Ciottoli del diametro maggiore di 4 millimetri . .	» 7,00
Sabbia grossolana . .	» 265,00
Terra fina	» 719,00
	1000,00

Levigazione Masure

Argilla	52,50
Sabbia.	47,50
	100,00

Igroscopicità

Facoltà igroscopica a + 28° C: 8,79 %

Imbibizione

Facoltà d'imbibizione: 51,00 %

Composizione chimica della terra fina

Acqua a + 105° C . . .	4,12
Sostanze organiche. . .	6,79
Azoto	0,310
Parte insolubile nell'HCl diluito	74,21
Parte solubile nell'HCl diluito.	14,58
	100,00

In cento parti di sostanze solubili nell'HCl

Cl	0,11
Ph_2O_5	4,74
K_2O.	1,32
Na_2O	0,34
CaO	19,11
MgO	6,13
Sostanze indeterminate . .	68,25
	100,00

Limone affetto dalla gomma

Tronco—Composizione centesimale

Acqua a + 100° C .	31,39
Sostanze organiche .	65,36
Sostanze minerali. .	3,25
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del tronco

K_2O.	8,36
Na_2O	0,76
CaO.	46,54
MgO	19,61
Fe_2O_3 con tracce di Mn . .	2,72
SO_3.	3,09
SiO_2	1,70
Ph_2O_5	15,80
Cl	tracce
Materie indeterminate e perdite	1,42
	100,00

Foglie

Cento foglie pesano grammi 102,00
Cento parti di foglie contengono:

Acqua a + 100° C .	57,77
Sostanze organiche .	29,24
Sostanze minerali .	12,99
	100,00

Azoto in cento parti di foglie essiccate a 100° C: 2,036

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle foglie

K_2O.	10,13
Na_2O	1,78
CaO.	55,90
MgO	17,24
Fe_2O_3	0,98
SO_3.	4,93
SiO_2	4,09
Ph_2O_5	3,55
Cl	tracce
Materie indeterminate e perdite	1,40
	100,00

Frutti

Peso medio di 40 frutti:	
Scorze grammi . .	20,08
Semi	2,04
Sugo	33,74
Mesocarpio . . .	28,24
	84,10

Composizione centesimale del frutto

Scorze.	23,87
Semi	2,43
Sugo	40,12
Mesocarpio . . .	33,58
	100,00

Scorze—Composizione centesimale delle scorze

Acqua a + 100° C .	87,39
Sostanze organiche .	6,10
Sostanze minerali .	6,51
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle scorze

K_2O.	34,91
Na_2O	2,98
CaO.	38,96
MgO	11,63
Fe_2O_3	0,61
SO_3.	3,12
SiO_2	1,72
Ph_2O_5	4,98
Materie indeterminate e perdite	1,09
	100,00

Semi

Acqua a + 100° C .	49,98
Sostanze organiche .	47,05
Sostanze minerali .	2,97
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri dei semi

K_2O.	35,12
Na_2O	2,60
CaO	20,13
MgO	7,08
Fe_2O_3	0,32
SO_3.	3,14
SiO_2	1,30
Ph_2O_5	28,62
Cl	0,58
Materie indeterminate e perdite	1,11
	100,00

Sugo

Densità presa con la bilancia di Mohr a + 12° C: 1,037

Composizione centesimale del sugo

Acqua a + 100° C .	91,09
Sostanze organiche .	8,32
Sostanze minerali .	0,59
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del sugo

K_2O.	52,37
Na_2O	2,29
CaO	18,76
MgO	6,44
Fe_2O_3	1,09
SO_3.	5,17
SiO_2	1,94
Ph_2O_5	10,17
Cl	0,41
Materie indeterminate e perdite	1,36
	100,00

Mesocarpio

Acqua a + 100° C .	89,64
Sostanze organiche .	6,16
Sostanze minerali .	4,20
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri

K_2O.	13,98
Na_2O	2,74
CaO	46,68
MgO	14,57
SO_3.	4,07
SiO_2	1,30
Ph_2O_5	15,34
Materie indeterminate e perdite	1,32
	100,00

Limone invaso dal *Mythylapsis flavescens*

Tronco—Composizione centesimale

Acqua a + 100° C .	27,29
Sostanze organiche .	69,89
Sostanze minerali :	2,82
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del tronco

K_2O.	8,11
Na_2O	0,68
CaO	43,24
MgO	19,98
Fe_2O_3	6,41
SO_3.	4,08
SiO_2.	1,69
Ph_2O_5	14,78
Cloro	traccie
Materie indeterminate e perdite	1,03
	100,00

Foglie

Cento foglie pesano grammi 119,00
Cento parti in peso di foglie contengono:

Acqua a + 100° C .	47,00
Sostanze organiche .	37,29
Sostanze minerali .	15,71
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri

K_2O.	11,00
Na_2O	2,38
CaO.	55,09
MgO	16,03
Fe_2O_3	1,32
SO_3.	5,04
SiO_2	2,03
Ph_2O_5	4,59
Cl	tracce
Materie indeterminate e perdite	1,62
	100,00

Mesocarpio—Composizione centesimale

Acqua a + 100° C .	86,20
Sostanze oganiche .	10,75
Sostanze minerali. .	3,05
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del mesocarpio

K_2O.	15,36
Na_2O	2,42
CaO	41,87
MgO	12,98
SO_3.	4,29
SiO_2	1,18
Ph_2O_5 con tracce di ferro .	20,73
Materie indeterminate e perdite	1,17
	100,00

Sugo.

Densità presa con la bilancia di Mohr a + 15° C: 1,041

Composizione centesimale del sugo

Acqua a + 100° C .	83,80
Sostanze organiche .	14,85
Sostanze minerali. .	1,35
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del sugo

K_2O.	57,64
Na_2O	1,87
CaO	13,74
MgO	5,12
Fe_2O_3	1,43
SO_3.	4,12
SiO_2	1,38
Ph_2O_5	14,06
Materie indeterminate e perdite	0,64
	100,00

Semi—Composizione centesimale dei semi

Acqua a + 100° C .	50,59
Sostanze organiche .	46,82
Sostanze minerali .	2,59
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri dei semi

K_2O.	38,74
Na_2O	1,75
CaO.	17,94
MgO	5,13
Fe_2O_3	0,48
SO_3.	2,76
SiO_2	0,97
Ph_2O_5	30,79
Cl	0,46
Materie indeterminate e perdite	0,98
	100,00

TERRENO.

La terra, il tronco, le foglie e i frutti mi furono gentilmente offerti dall'egregio Signor Ing. Sebastiano Lanzerotti, da un suo fondo denominato Arenella contrada Campochiaro.

Il terreno è alluvionale pliocenico.

Analisi meccanica.

Ciottoli e radici	gr. 9,00
Ciottoli del diametro maggiore di 4 millimetri . .	» 7,00
Sabbia grossolana . .	» 265,00
Terra fina	» 719,00
	1000,00

Mesocarpio—Composizione centesimale

Acqua a + 100° C .	86,20
Sostanze oganiche .	10,75
Sostanze minerali. .	3,05
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del mesocarpio

K_2O.	15,36
Na_2O	2,42
CaO	41,87
MgO	12,98
SO_3.	4,29
SiO_2	1,18
Ph_2O_5 con tracce di ferro .	20,73
Materie indeterminate e perdite	1,17
	100,00

Sugo.

Densità presa con la bilancia di Mohr a + 15° C: 1,041

Composizione centesimale del sugo

Acqua a + 100° C .	83,80
Sostanze organiche .	14,85
Sostanze minerali. .	1,35
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del sugo

K_2O.	57,64
Na_2O	1,87
CaO	13,74
MgO	3,12
Fe_2O_3	1,43
SO_3.	4,12
SiO_2	1,38
Ph_2O_5	14,06
Materie indeterminate e perdite	0,64
	100,00

Semi—Composizione centesimale dei semi

Acqua a + 100° C .	50,59
Sostanze organiche .	46,82
Sostanze minerali .	2,59
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri dei semi

K_2O.	38,74
Na_2O	1,75
CaO.	17,94
MgO	5,13
Fe_2O_3	0,48
SO_3.	2,76
SiO_2	0,97
Ph_2O_5	30,79
Cl	0.46
Materie indeterminate e perdite	0,98
	100,00

TERRENO.

La terra, il tronco, le foglie e i frutti mi furono gentilmente offerti dall'egregio Signor Ing. Sebastiano Lanzerotti, da un suo fondo denominato Arenella contrada Campochiaro.

Il terreno è alluvionale pliocenico.

Analisi meccanica.

Ciottoli e radici . . .	gr. 9,00
Ciottoli del diametro maggiore	»
di 4 millimetri . .	» 7,00
Sabbia grossolana . .	» 265,00
Terra fina	» 719,00
	1000,00

Levigazione Masure

Argilla . . .	52,50
Sabbia. . . .	47,50
	100,00

Igroscopicità

Facoltà igroscopica a + 28° C: 8,79 %

Imbibizione

Facoltà d'imbibizione: 51,00 %

Composizione chimica della terra fina

Acqua a + 105° C . . .	4,12
Sostanze organiche. . .	6,79
Azoto	0,310
Parte insolubile nell'HCl diluito	74,21
Parte solubile nell'HCl diluito.	14,58
	100,00

In cento parti di sostanze solubili nell'HCl

Cl	0,11
Ph_2O_5	4,74
K_2O.	1,32
Na_2O	0,34
CaO	19,11
MgO	6,13
Sostanze indeterminate . .	68,25
	100,00

Limone affetto dalla gomma

Tronco—Composizione centesimale

Acqua a + 100° C .	31,39
Sostanze organiche .	65,36
Sostanze minerali. .	3,25
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del tronco

K_2O.	8,36
Na_2O	0,76
CaO.	46,54
MgO	19,61
Fe_2O_3 con tracce di Mn . .	2,72
SO_3.	3,09
SiO_2	1,70
Ph_2O_5	15,80
Cl	tracce
Materie indeterminate e perdite	1,42
	100,00

Foglie

Cento foglie pesano grammi 102,00
Cento parti di foglie contengono:

Acqua a + 100° C . .	57,77
Sostanze organiche .	29,24
Sostanze minerali .	12,99
	100,00

Azoto in cento parti di foglie essiccate a 100° C: 2,036

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle foglie

K_2O.	10,13
Na_2O	1,78
CaO.	55,90
MgO	17,24
Fe_2O_3	0,98
SO_3.	4,93
SiO_2	4,09
Ph_2O_5	3,55
Cl	tracce
Materie indeterminate e perdite	1,40
	100,00

Frutti

Peso medio di 40 frutti:	
Scorze grammi . .	20,08
Semi	2,04
Sugo	33,74
Mesocarpio . . .	28.24
	84,10

Composizione centesimale del frutto

Scorze.	23.87
Semi	2,43
Sugo	40,12
Mesocarpio . . .	33,58
	100,00

Scorze—Composizione centesimale delle scorze

Acqua a + 100° C .	87,39
Sostanze organiche .	6,10
Sostanze minerali .	6,51
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle scorze

K_2O.	34,91
Na_2O	2,98
CaO.	38,96
MgO	11,63
Fe_2O_3	0,61
SO_3.	3,12
SiO_2	1,72
Ph_2O_5	4,98
Materie indeterminate e perdite	1,09
	100,00

Semi

Acqua a + 100° C .	49,98
Sostanze organiche .	47,05
Sostanze minerali .	2,97
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri dei semi

K_2O.	35,12
Na_2O	2,60
CaO	20,13
MgO	7,08
Fe_2O_3	0,32
SO_3.	3,14
SiO_2	1,30
Ph_2O_5	28,62
Cl	0,58
Materie indeterminate e perdite	1,11
	100,00

Sugo

Densità presa con la bilancia di Mohr a + 12° C: 1,037

Composizione centesimale del sugo

Acqua a + 100° C .	91,09
Sostanze organiche .	8,32
Sostanze minerali .	0,59
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del sugo

K_2O.	52,37
Na_2O	2,29
CaO	18,76
MgO	6,44
Fe_2O_3	1,09
SO_3.	5,17
SiO_2	1,94
Ph_2O_5	10,17
Cl	0,41
Materie indeterminate e perdite	1,36
	100,00

Mesocarpio

Acqua a + 100° C .	89,64
Sostanze organiche .	6,16
Sostanze minerali .	4,20
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri

K_2O.	13,98
Na_2O	2,74
CaO	46,68
MgO	14,57
SO_3.	4,07
SiO_2	1,30
Ph_2O_5	15,34
Materie indeterminate e perdite	1,32
	100,00

Limone invaso dal *Mythylapsis flavescens*

Tronco—Composizione centesimale

Acqua a + 100° C .	27,29
Sostanze organiche .	69,89
Sostanze minerali :	2,82
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del tronco

K_2O.	8,11
Na_2O	0,68
CaO	43,24
MgO	19,98
Fe_2O_3	6,41
SO_3.	4,08
SiO_2.	1,69
Ph_2O_5	14,78
Cloro	traccie
Materie indeterminate e perdite	1,03
	100,00

Foglie

Cento foglie pesano grammi 119,00
Cento parti in peso di foglie contengono:

Acqua a + 100° C .	47,00
Sostanze organiche .	37,29
Sostanze minerali .	15,71
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri

K_2O.	11,00
Na_2O	2,38
CaO.	55,09
MgO	16,03
Fe_2O_3	1,82
SO_3.	5,04
SiO_2	2,03
Ph_2O_5	4,59
Cl	tracce
Materie indeterminate e perdite	1,62
	100,00

Mesocarpio—Composizione centesimale

Acqua a + 100° C .	86,20
Sostanze oganiche .	10,75
Sostanze minerali. .	3,05
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del mesocarpio

K_2O.	15,36
Na_2O	2,42
CaO	41,87
MgO	12,98
SO_3.	4,29
SiO_2	1,18
Ph_2O_5 con tracce di ferro .	20,73
Materie indeterminate e perdite	1,17
	100,00

Sugo.

Densità presa con la bilancia di Mohr a + 15° C: 1,041

Composizione centesimale del sugo

Acqua a + 100° C .	83,80
Sostanze organiche .	14,85
Sostanze minerali. .	1,35
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del sugo

K_2O.	57,64
Na_2O	1,87
CaO	13,74
MgO	5,12
Fe_2O_3	1,43
SO_3.	4,12
SiO_2	1,38
Ph_2O_5	14,06
Materie indeterminate e perdite	0,64
	100,00

Semi—Composizione centesimale dei semi

Acqua a + 100° C .	50,59
Sostanze organiche .	46,82
Sostanze minerali .	2,59
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri dei semi

K_2O.	38,74
Na_2O	1,75
CaO.	17,94
MgO	5,13
Fe_2O_3	0,48
SO_3.	2,76
SiO_2	0,97
Ph_2O_5	30,79
Cl	0,46
Materie indeterminate e perdite	0,98
	100,00

TERRENO.

La terra, il tronco, le foglie e i frutti mi furono gentilmente offerti dall'egregio Signor Ing. Sebastiano Lanzerotti, da un suo fondo denominato Arenella contrada Campochiaro.

Il terreno è alluvionale pliocenico.

Analisi meccanica.

Ciottoli e radici . . .	gr. 9,00
Ciottoli del diametro maggiore	»
di 4 millimetri . .	» 7,00
Sabbia grossolana . .	» 265,00
Terra fina	» 719,00
	1000,00

Levigazione Masure

Argilla	52,50
Sabbia.	47,50
	100,00

Igroscopicità

Facoltà igroscopica a + 28° C: 8,79 %

Imbibizione

Facoltà d'imbibizione: 51,00 %

Composizione chimica della terra fina

Acqua a + 105° C . . .	4,12
Sostanze organiche . . .	6,79
Azoto	0,310
Parte insolubile nell'HCl diluito	74,21
Parte solubile nell'HCl diluito.	14,58
	100,00

In cento parti di sostanze solubili nell'HCl

Cl	0,11
Ph_2O_5	4,74
K_2O.	1,32
Na_2O	0,34
CaO	19,11
MgO	6,13
Sostanze indeterminate . .	68,25
	100,00

Limone affetto dalla gomma

Tronco—Composizione centesimale

Acqua a + 100° C .	31,39
Sostanze organiche .	65,36
Sostanze minerali. .	3,25
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del tronco

K_2O.	8,36
Na_2O	0,76
CaO.	46,54
MgO	19,61
Fe_2O_3 con tracce di Mn . .	2,72
SO_3.	3,09
SiO_2	1,70
Ph_2O_5	15,80
Cl	tracce
Materie indeterminate e perdite	1,42
	100,00

Foglie

Cento foglie pesano grammi 102,00
Cento parti di foglie contengono:

Acqua a + 100° C .	57,77
Sostanze organiche .	29,24
Sostanze minerali .	12,99
	100,00

Azoto in cento parti di foglie essiccate a 100° C: 2,036

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle foglie

K_2O.	10,13
Na_2O	1,78
CaO.	55,90
MgO	17,24
Fe_2O_3	0,98
SO_3.	4,93
SiO_2	4,09
Ph_2O_5	3,55
Cl	tracce
Materie indeterminate e perdite	1,40
	100,00

Frutti

Peso medio di 40 frutti:	
Scorze grammi . .	20,08
Semi	2,04
Sugo	33,74
Mesocarpio . . .	28,24
	84,10

Composizione centesimale del frutto

Scorze.	23,87
Semi	2,43
Sugo	40,12
Mesocarpio . . .	33,58
	100,00

Scorze—Composizione centesimale delle scorze

Acqua a + 100° C .	87,39
Sostanze organiche .	6,10
Sostanze minerali .	6,51
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle scorze

K_2O.	34,91
Na_2O	2,98
CaO.	38,96
MgO	11,63
Fe_2O_3	0,61
SO_3.	3,12
SiO_2	1,72
Ph_2O_5	4,98
Materie indeterminate e perdite	1,09
	100,00

Semi

Acqua a + 100° C .	49,98
Sostanze organiche .	47,05
Sostanze minerali .	2,97
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri dei semi

K_2O.	35,12
Na_2O	2,60
CaO	20,13
MgO	7,08
Fe_2O_3	0,32
SO_3.	3,14
SiO_2	1,30
Ph_2O_5	28,62
Cl	0,58
Materie indeterminate e perdite	1,11
	100,00

Sugo

Densità presa con la bilancia di Mohr a + 12° C: 1,037

Composizione centesimale del sugo

Acqua a + 100° C .	91,09
Sostanze organiche .	8,32
Sostanze minerali .	0,59
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del sugo

K_2O.	52,37
Na_2O	2,29
CaO	18,76
MgO	6,44
Fe_2O_3	1,09
SO_3.	5,17
SiO_2	1.94
Ph_2O_5	10,17
Cl	0,41
Materie indeterminate e perdite	1,36
	100,00

Mesocarpio

Acqua a + 100° C .	89,64
Sostanze organiche .	6,16
Sostanze minerali .	4,20
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri

K_2O.	13,98
Na_2O	2,74
CaO	46,68
MgO	14,57
SO_3.	4,07
SiO_2	1,30
Ph_2O_5	15,34
Materie indeterminate e perdite	1,32
	100,00

Limone invaso dal *Mythylapsis flavescens*

Tronco—Composizione centesimale

Acqua a + 100° C .	27,29
Sostanze organiche .	69,89
Sostanze minerali :	2,82
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del tronco

K_2O.	8,11
Na_2O	0,68
CaO	43,24
MgO	19,98
Fe_2O_3	6,41
SO_3.	4,08
SiO_2.	1,69
Ph_2O_5	14,78
Cloro	traccie
Materie indeterminate e perdite	1,03
	100,00

Foglie

Cento foglie pesano grammi 119,00
Cento parti in peso di foglie contengono:

Acqua a + 100° C .	47,00
Sostanze organiche .	37,29
Sostanze minerali .	15,71
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri

K_2O.	11,00
Na_2O	2,38
CaO.	55,09
MgO	16,03
Fe_2O_3	1,32
SO_3.	5,04
SiO_2	2,03
Ph_2O_5	4,59
Cl	tracce
Materie indeterminate e perdite	1,62
	100,00

Frutti

Peso medio di 40 frutti:	
Scorze grammi . .	24,25
Semi	2,33
Sugo	31,52
Mesocarpio . . .	27,50
	85,60

Composizione centesimale di un frutto

Scorze. . . .	28,32
Semi	2,73
Sugo	36,83
Mesocarpio . . .	32,12
	100,00

Scorze—Composizione centesimale delle scorze

Acqua a + 100° C .	81,03
Sostanze organiche .	13,92
Sostanze minerali .	5,05
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri delle scorze

K_2O	33,94
Na_2O	3,72
CaO	41,63
MgO	8,67
SO_3	3,12
SiO_2	1,08
Ph_2O_5 con tracce di ferro .	6,04
Materie indeterminate e perdite	1,10
	100,00

Semi

Acqua a + 100° C .	52,23
Sostanze organiche .	44,95
Sostanze minerali .	2,82
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri

K_2O.	36,93
Na_2O . . . . . ,	2,13
CaO	19,82
MgO	7,11
Fe_2O_3	0,57
SO_3.	3,11
SiO_2	1,01
Ph_2O_5	28,08
Cl	0,38
Materie indeterminate e perdite	0,86
	100,00

Sugo

Densità presa con la bilancia di Mohr a + 15° C: 1,038

Composizione centesimale del sugo

Acqua a + 100° C .	83,90
Sostanze organiche .	15,66
Sostanze minerali .	0,44
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del sugo

K_2O.	53,45
Na_2O	2,68
CaO	17,54
MgO	7,11
Fe_2O_3	1,24
SO_3.	4,89
SiO_2	2,03
Ph_2O_5	9,42
Cl	0,34
Materie indeterminate e perdite	1,30
	100,00

Mesocarpio—Composizione centesimale

Acqua a + 100° C .	90,36
Sostanze organiche .	7,13
Sostanze minerali .	2,51
	100,00

Ceneri—Composizione centesimale delle ceneri del mesocarpio

K_2O.	14,32
Na_2O	2,61
CaO	47,07
MgO	13,96
SO_3.	4,46
SiO_2	1,62
Ph_2O_5	14,88
Materie indeterminate e perdite	1,08
	100,00

Proprietà fisiche e composizione chimica del terreno.

La terra, il tronco, le foglie ed i frutti mi furono gentilmente offerti dai signori Fratelli Scuto che presero queste sostanze in un loro giardino vicino alla Stazione Ferroviaria di Catania.

Il terreno consta di detriti della lava Etnea preistorica denominata Larmisi.

Analisi meccanica

Ciottoli e radici . . .	gr. 50,00
Ciottoli del diametro maggiore di 4 millimetri . . .	» 39,00
Sabbia grossolana . .	» 355,00
Terra fina	» 556,00
	1000,00

Levigazione Masure

Argilla . . .	63,88
Sabbia. . . .	36,12
	100,00

Igroscopicità

Facoltà igroscopica a + 18° C: 6,32 %

Imbibizione

Facoltà d'imbibizione 35,10 %

Composizione chimica della terra fina:

Acqua perduta a + 105° C .	4,440
Sostanze organiche . .	27,802
Azoto	0,317
Parte insolubile nell'HCl diluito	64,650
CO_2	0,121
SiO_2	0,117
SO_3	0,070
Ph_2O_5	0,064
Cl	0,005
K_2O	0,027
Na_2O	0,007
CaO	0,410
MgO	0,108
Al_2O_3.	0,605
Fe_2O_3 con tracce di Mn. .	0,866
	99,609.

Composizione centesimale della parte solubile nell'HCl diluito

SiO_2	4,857
SO_3	2,900
Ph_2O_5	2,657
Cl	0,207
K_2O.	1,120
Na_2O	0,290
CaO	17,015
MgO	4,483
Al_2O_3	25,110
Fe_2O_3 (tracce di Mn) . .	35,948
Materie indeterminate compresi gr. 5,022 di CO_2. . .	5,413
	100,000

Confrontando i risultati ottenuti, analizzando limoni sani ed affetti dalla malattia della gomma o invasi dal Mythylapsis flavescens, si nota una diminuzione di potassa nelle singole parti delle piante infette. Rimane dubbio se questa diminuzione sia l' effetto della malattia, o viceversa se la malattia sia l' effetto della diminuzione di potassa. Perciò io propongo a titolo di esperimento, che dovrebbe servire come curativo, di fare scavare un fosso profondo 30 centimetri attorno alle piante attaccate dalla malattia della gomma, e di mettervi un chilogramma di solfato potassico sciolto nell'acqua.

Se non si vuole sciogliere il chilogramo di solfato patassico nell'acqua, lo si può mettere nel fosso ed ivi si fa arrivare l'acqua.

Questo trattamento alla pianta dovrebbe servire come curativo, ma nel caso che pel tronco o sui rami si vedessero delle masse caratteristiche della malattia della gomma, si dovrebbe tagliare la parte della pianta attaccata fino alla profondità dell'infezione e poscia ricoprire il taglio fatto con un mastice qualunque onde impedire che l'umidità dell'aria e l'aria stessa non cagionino delle alterazioni maggiori alla pianta. Riguardo alla invasione del pidocchio (Mythylapsis flavescens) si può seguire l'istesso metodo, perchè servirà il solfato potassico come ricostituente, ma in quanto alla distruzione del pidocchio seguiterò le mie ricerche provando altri liquidi per vedere se sia possibile trovarne uno che possa liberare la Sicilia da questa micidiale invasione, se qualche proprietario avesse fiducia nel metodo

da me suggerito ed eseguisse delle sperienze bramerei che si compiacesse tenermi informato dei risultati.

Il dotto Cav. Sebastiano d'Amico Lapiana ha incominciato una serie di esperienze seguendo il metodo da me suggerito, ed i risultati che ne otterrà faranno oggetto di altra mia relazione.

Laboratorio Chimico del R. Istituto tecnico di Catania. Luglio 1880.

Azione del pentacloruro di fosforo sull'acido santonico

Nota di S. CANNIZZARO e G. CARNELUTTI

Scaldando a bagno maria in un pallone connesso ad un refrigerante a riflusso una soluzione di acido santonico nel cloroformio, con pentacloruro di fosforo fino a che non si vede più svilupparsi acido cloridrico, decantando il liquido raffreddato dall'eccesso di pentacloruro di fosforo e distillandone il cloroformio, rimane uno sciroppo incristallizzabile. Se però invece di distillare il cloroformio lo si svapora facendovi passare attraverso una corrente di aria umida si vedono formarsi a poco a poco delle croste cristalline bianche che vanno gradatamente aumentando finchè tutto il cloroformio è svaporato.

Si depura la sostanza depositata sciogliendola nuovamente nel cloroformio e precipitandone la soluzione filtrata coll'etere; ripetuto parecchie volte questo trattamento la si ha pura.

Si presenta in sottili aghi setacei, bianchissimi e molto leggeri, è molto fusibile nel cloroformio, pochissimo nell'etere e fonde verso 198°, essa contiene fosforo e cloro.

Dalle ripetute analisi si calcola la seguente formola più probabile:

$$\begin{array}{ll} & C_{15}H_{18}O_3Cl \\ PO & C_{15}H_{18}O_3Cl \\ & C_{15}H_{18}O_3Cl \end{array}$$

Nella preparazione si forma dapprincipio probabilmente:

$$PCl_2\ (C_{15}H_{18}O_3Cl)_2$$

che per l'azione dell'aria umida si converte in $PO\ (C_{15}H_{18}O_3Cl)_3$.

Analisi elementare. I. Gr. 0,3420 di materia diedero gr. 0,7443, di CO_2 e gr. 0,1945 di H_2O.

II. Gr. 0,3851 di materia diedero gr. 0,8269 di CO_2 e gr. 0,2098 di H_2O.

III. Gr. 0,6168 di materia diedero gr. 0,2996 di AgCl e gr. 0,0782 di $P_2Mg_2O_7$.

IV. Gr. 0,5513 di materia diedero gr. 0,2563 di AgCl e gr. 0,0712 di $P_2Mg_2O_7$.

V. Gr. 0,3906 di sostanza diedero gr. 0,1891 di AgCl e gr. 0,0522 di $P_2Mg_2O_7$.

VI. Gr. 0,4165 di sostanza diedero gr. 0,2043 di AgCl e gr. 0,0546 di $P_2Mg_2O_7$.

trovato	I	II	III	IV	V	VI	teoria
C	59,35	58,56	—	—	—	—	60,57
H	6,32	6,05	—	—	—	—	6,05
Cl	—	—	12,01	11,70	11,98	12,13	11,93
P	—	—	3,53	3,60	3,73	3,66	3,46
O	—	—	—	—	—	—	17,99
							100,00

La deficienza nel carbonio delle due combustioni si spiega facilmente colla grande difficoltà che offre questa sostanza alla completa combustione diffatti in un' analisi eseguita in tubo aperto non fu possibile di bruciare completamente il carbone nella navicella di platino. Questa difficoltà è stata però avvertita da molti che ebbero da analizzare le sostanze fosforate.

Scaldato questo composto con acqua in tubo chiuso fino a 120° ridà l'acido santonico, oltre ad acido cloridrico e fosforico; così pure se lo si tratta a bagno maria con acqua di barite. — Un altro composto fosforato ben cristallizzato, che contiene il 9,45 % di fosforo senza traccia di bromo però fu ottenuto per l'azione del tribromuro di fosforo sull' acido idrosantonico; esso non venne ulteriormente studiato.

Roma. Istituto Chimico.

Sopra i due isomeri della santonina chiamati metasantonine

Nota di S. CANNIZZARO e G. CARNELUTTI.

In una memoria pubblicata da uno di noi (Cannizzaro) assieme al Dr. Amato (1) era stato indicato come per la prolungata ebollizione dell' acido santonico coll' acido jodidrico concentrato e fosforo rosso si ottengono due liquidi delle formole $C_{15}H_{24}$ e $C_{15}H_{25}I$, distillabili nel vapor d' acqua, mentre dal residuo della distillazione si estraeva piccola quantità di un acido (che è stato in seguito riconosciuto dal Prof. Struever per acido metasantonico) e di una sostanza neutra fusibile a 160,5°, isomera della santonina e che perciò fu chiamata metasantonina già allora si avvertì esservi un'altra sostanza che più tardi (2) ci riuscì di isolare da questo residuo, anch'essa è cristallina fusibile a 136°, egualmente della composizione centesimale della santonina ed ebbe pure il nome di metasantonina. Queste due sostanze si ottenevano neutralizzando con carbonato sodico il residuo della distillazione dei due olii volatili e sciogliendo nell'etere la materia cristallina che si separa lasciando poi svaporare lentissimamente l' etere, si depositarono due specie di cristalli ben distinti, cioè delle sottili e flessibili laminette e dei cristalli duri più grossi. Mediante una separazione meccanica di queste due specie di cristalli e per ripetute ricristallizzazioni si avevano pure le due metasantonine.

Per lungo tempo noi non potevamo avere che delle piccole quantità di questi due corpi ottenuti nel modo sovraindicato; ultimamente però ci riuscì di riconoscerne la vera origine ed il modo di ottenerle in qualunque quantità

In un'altra memoria uno di noi (Cannizzaro) assieme al Dr. Valente (3) ha descritto come per riscaldamento di una soluzione di acido santonico nell' acido acetico glaciale si formano, secondo la temperatura alla quale si mantiene il liquido, due sostanze affatto differenti. Limitando cioè il riscaldamento alla temperatura di 180° si ha un'a-

(1) Cannizzaro ed Amato. Gazz. Chim. it. Tomo IV p. 447 e 452.
(2) Cannizzaro e Carnelutti. Att. accad. Lincei Vol. II. Ser. 3ª.
(3) Cannizzaro e Valente ibid.

nidride della formola $C_{15}H_{18}O_3$ fusibile a 127° che dà l'acido metasantonico pel trattamento colla potassa, e che fu chiamato *santonide*. Se invece si spinge la temperatura della soluzione fino verso 260° si ottiene un'altra anidride, isomera alla prima, ma di proprietà differenti del tutto, fondente a 110° e che per l' azione degli alcali non dà l'acido metasantonico ma un suo isomero, l'acido parasantonico; l'anidride si chiamò perciò *parasantonide*.

Ora è questa parasantonide ed anche l'acido parasantonico stesso, il quale evidentemente prima si trasforma nella sua anidride, che per l'azione degli acidi solforico e jodidrico concentrati, si trasforma nel miscuglio delle due metasantonine.

L'operazione si eseguisce nel modo seguente.

Dieci grammi di parasantonide, settanta grammi di acido jodidrico bollente a 127° e dieci grammi di fosforo rosso, si fecero bollire per 10 ore in un apparecchio a ricadere, si vede formarsi una piccolissima quantità di materia oleosa che si separa distillando in una corrente di vapor d' acqua. Indi si concentra fino ad un terzo del volume dell' acido jodidrico impiegato, si allunga con acqua, si satura con carbonato sodico e si estrae con etere.

La soluzione eterea fatta svaporare lentamente, lascia la mescolanza dei cristalli delle metasantonine.

Dalla soluzione alcalina trattata con acido cloridrico si estrae con l'etere un acido cristallizzabile non ancora stato determinato.

In una maniera simile si opera usando l' acido solforico : acido parasantonico ovvero parasantonide si sciolgono in dieci volte il loro peso di acido fosforico concentrato. A freddo non c' è alterazione invece se si riscalda per due ore a bagno maria, ne risulta un liquido bruno che sviluppa un pò di odore di anidride solforosa; questo si versa in molt'acqua, si satura quindi con carbonato sodico e si estrae per agitazione coll'etere il miscuglio delle metasantonine.

Dal liquido alcalino acidificato con acido cloridrico l' etere leva una piccola quantità di acido parasantonico, formatosi probabilmente da un pò di parasantonide rimasta inalterata, nel momento che si saturò la soluzione acida con sviluppo di calore.

Dal miscuglio delle due sostanze si leva una piccola quantità di materia resinosa formatasi nella prepazione, lavando con etere. Per la loro separazione non si è potuto trovare per ora altro metodo all'infuori della scelta meccanica dei cristalli, essendo che ambedue le sostanze sono egualmente solubili in tutti i solventi provati. Il miglior modo di ottenere dei cristalli grossi si è di mettere a svaporare la soluzione eterea del miscuglio, in una bevutina chiusa da

un tappo di sughero attraversato da un tubo di vetro con una piccolissima apertura; accade spesso così di avere un solo grosso cristallo della metasantonina fusibile a 136° mentre l'altra vi si è depositata in larghe laminette, e la loro separazione riesce allora facilissima.

Dopo ripetute separazioni e ricristallizzazioni si avranno puri i due corpi, la loro quantità è apparentemente uguale, come se derivassero dallo sdoppiamento del parasantonide.

La metasantonina fusibile a 136° si presenta sotto forma di grossi cristalli, facilmente polverizzabili, del sistema monoclino.

L'altra, fusibile a 160°,5 cristallizza in sottili è flessibili lamine emiedriche del sistema trimetrico. Ambedue sono state studiate cristallograficamente dal Prof. Struever.

All'analisi elementare si ebbero i risultati seguenti:

	Metasantonina fusibile a 136°		Isomero fusibile a 160°,5
	I	II	III
Materia	gr. 0,3465	gr. 0,3512	gr. 0,3064
CO_2	gr. 0,9285	gr. 0,9442	gr. 0,8201
H_2O	gr. 0,2332	gr. 0,2338	gr. 0,2076

da cui si deduce la composizione centesimale:

	I	II	III	calcolo
Carbonio	73,32	73,08	72,99	C_{15} 73,18
Idrogeno	7,47	7,40	7,52	H_{18} 7,32
Ossigeno	—	—	—	O_3 19,50
				100,00

La determinazione del loro potere rotatorio ci diede le seguenti cifre.

I. Soluzione nel cloroformio, contenente grammi 9 di sostanza in 100 cc, temperatura 15°.

II. Soluzione nel cloroformio, contenente grammi 0,7685 di sostanza in 50 cc. temperatura 26°.

Metasantonina f. 160°,5			Metasantonina f. 136°	
I	21,6°	a dritta	21,6°	a dritta
II	3,65°		3,65°	

I due isomeri hanno dunque un'identico potere rotatorio a dritta.

Con tutti i reattivi esse si comportano in un modo simile. Non sono intaccate nè dall'anidride acetica, nè dal cloruro d'acetile, nè dal tricloruro di fosforo; si sciolgono senza alterarsi nell'acido solforico concentrato e nel nitrico, quest'ultimo però le resinifica dopo prolungata ebollizione. La potassa acquosa non le scioglie, bensì la potassa alcoolica; ma l'acido cloridrico le riprecipita inalterate.

Il bromo però le intacca con formazione di derivati ben definiti.

Se si scioglie la metasantonina fusibile a 160°,5 nel cloroformio vi si aggiunge una molecola di bromo e si scalda a bagno maria finchè cessa lo sviluppo dell'acido bromidrico, si ha svaporando il cloroformio un residuo cristallino che si purifica ridisciogliendolo nel cloroformio e precipitandolo coll'etere da questa soluzione. Si presenta così sotto la forma di lunghi aghi bianchi, setacei; è solubilissima nel cloroformio, pochissimo solubile nell'etere; fonde a 212°

Gr. 0,2701 di materia diedero gr. 0,1570 di AgBr ciò che corrisponde al 24,73 % di bromo.

La formola di una *monobromometasantonina* $C_{15}H_{17}BrO_3$ richiede 24,62 % di bromo.

Versando direttamente il bromo su questa metasantonina si ha, dopo averne scacciato l'eccesso, una sostanza che, dopo conveniente purificazione mediante l'acqua bollente, nella quale è un pò solubile e se ne deposita pel raffreddamento, si presenta in piccoli aghetti bianchi, piuttosto solubili nell'etere e nel cloroformio fusibili a 184°.

Gr. 0,2611 di materia diedero gr. 0,2371 di bromuro d'argento corrispendente al 39,1 % di Br.

Gr. 0,4577 di materia diedero gr. 0,4232 di AgBr corrispondente al 39,58 % di Br.

È dunque una *bibromometasantonina* $C_{15}H_{16}Br_2O_3$ che richiede il 39,60 di bromo.

Anche dall'altro isomero si ottengono in un modo simile degli analoghi prodotti di sostituzione.

Diffatti se si scalda la soluzione cloroformica della metasantonina fusibile 136° a bagno maria con il peso di bromo corrispondente ad una molecola e, compiuta la reazione si distilla il cloroformio, rimane un residuo vischioso che dopo alcuni giorni diventa cristallino. Lo si purifica sciogliendolo nell'etere anidro dal quale si depone allo stato semiliquido e non cristallizza che dopo parecchi giorni. Quando è purissimo la si ha in piccoli cristalli bianchi solubilissimi nell'etere e nel cloroformio, che fondono a 114°.

Gr. 0,3627 di sostanza diedero gr. 0,2110 di AgBr ovvero 24,76 % di Br.

La *monobromometasantonina* richiede 24,62 % di Br, $C_{15}H_{17}BrO_3$

Trattando la soluzione cloroformica del secondo isomero (f. 136°) con eccesso di bromo finchè non si sviluppa più acido bromidrico, distillando il cloroformio e lavando il residuo cristallino con soluzione di carbonato sodico si ha una sostanza che per purificarla si scioglie nel cloroformio e si precipita con etere; ripetendo ciò finchè sia perfettamente incolora. Si hanno così dei piccoli aghetti aggruppati come una barba di penna, solubili assai nel cloroformio, poco nell'etere e fusibili con scomposizione a 186°. La sua formola è quella di una *bibromometasantonina*.

Gr. 0,3540 di materia diedero gr. 0,3311 di AgBr, che corrisponde a 39,78 % di bromo.

Teoria per $C_{15}H_{16}Br_2O_3$: 39,60 % di Br.

Facendo passare una corrente di cloro gassoso attraverso le soluzioni cloroformiche delle due isomere metasantonine, si hanno pure dei derivati cristallizzati, difficili però a separarsi ed il di cui studio fu per ora rimandato.

Roma, Istituto Chimico dell'Università.

Sulla diffusione dei metalli della Cerite

del Prof. A. COSSA

In una mia memoria sulla diffusione del cerio, del lantanio e del didimio, (V. Gazz. Chim. Ital. T. 9 p. 118) accennai di avere riscontrato per la prima volta la presenza di questi tre metalli nelle ossa, nelle ceneri d'orzo, di tabacco, di faggio. Dopo la pubblicazione del mio lavoro feci alcune indagini sulle ossa e sulle ceneri di altre piante, e specialmente della vite, le quali mi diedero sempre un risultato eguale a quello delle prime ricerche.

Quantunque in base a' miei studi si potesse asserire fondatamente che i metalli della cerite entrano nella composizione normale degli esseri organizzati, tuttavia mi fu giustamente consigliato che sarebbe cosa importantissima di costatarne la presenza anche nell'uomo. Questa lacuna fu testè riempita grazie all'intelligente operosità di due allievi del Laboratorio di chimica generale dell'Università di Torino, i signori Schiapparelli e Perroni. Costoro evaporarono seicento chilogrammi di urina proveniente dai ricoverati nell'Ospizio di Carità in Torino e dagli allievi del Collegio Caccia. Trattando il re-

siduo incenerito dell'evaporazione coi metodi da me suggeriti riuscirono ad isolare allo stato di ossalati puri i tre metalli della cerite in quantità più che sufficiente per essere sottoposti alle indagini analitiche. In essi collo spettroscopio si scorgono molto evidenti per riflessione le fascie nere d' assorbimento α e β caratteristiche dei composti di didimio e vi furono identificate colle note reazioni caratteristiche la presenza del cerio, del lantanio e del didimio, e l'esclusione del manganese, che nelle preparazioni fatte con non troppa cura accompagna quasi sempre gli ossalati dei tre metalli rari (1).

Ho creduto importante di fare questa comunicazione perchè conferma un fatto che fu annunciato per la prima volta all' Accademia dei Lincei e perchè a mio parere la constatata presenza dei tre metalli della cerite nell'organismo umano, può dare appiglio ad importanti ricerche di chimica fisiologica.

Nella Memoria precitata sulla diffusione dei metalli della cerite, accennai che questi metalli trovansi naturalmente associati al calcio di preferenza che al magnesio. Infatti in cinquanta grammi di wagnerite Werfen (Salisburgo) non potei ottenere traccie, di questi metalli; mentre la stessa quantità di tutte le apatiti da me osservate fu più che sufficiente per svelarne in modo indubbio la presenza. Ricordai pure che i metalli della cerite si trovano in quantità più grande nelle ceneri del faggio che in quelle dei grani d' orzo nelle quali il fosfato di magnesio supera in quantità il fosfato di calcio. Alcune ricerche recentemente eseguite sulla kjerulfina confermarono le precedenti operazioni. È noto che col nome di kjerulfina cristallizzata di Bamle (Norvegia) si indicano dei grossi cristalli non terminati di wagnerite più o meno alterata per pseudomorfosi in apatite (2).

Ora separando la wagnerite pura dalla apatite, sottoponendo questi due minerali alle solite indagini trovai che mentre trenta grammi del fosfato magnesiaco non davano alcun indizio dei metalli della cerite, questi si appalesano indubbiamente quando si analizzano quantità anche minori dell'apatite.

(1) I particolari di queste e di altre ricerche chimiche sull' urina sono descritti in una Memoria che i signori Schiapparelli e Perroni presentarono all'Accademia delle scienze di Torino il 30 maggio 1880.

(2) *Sur wagnerite de Bamle en Norvège et sur la Retinite de Russie* par M. F. Pisani. Compt. rend. de l'acad. des sciences; 3 février 1879.

Sul tungstato di didimio

del Prof. A. COSSA

Le determinazioni cristallografiche fatte dal Comm. QUINTINO SELLA sul tungstato di didimio da me ottenuto e descritto in una mia memoria (V. Gazz. Ch. It. T. 9 p. 118), hanno dimostrato il suo isomorfismo colla scheelite. Ora intrapresi nuove ricerche su questo sale specialmente collo scopo di conoscere, se il suo calorico specifico molecolare confermasse l'ipotesi della bivalenza del didimio nella molecola del tungstato neutro.

Preparai il tungstato neutro di didimio con un metodo affatto simile a quello che descrissi per il tungstato di cerio, (1); cioè aggiungendo a poco a poco ad una soluzione acquosa e fredda di tungstato neutro di sodio una soluzione acquosa di solfato di didimio.

Il solfato di didimio adoperato aveva la composizione seguente:

	I	II	$DiSO_4$(Di = 96)
Ossido di didimio	58,28	58,30	58,33
Anidride solforica	41,65	41,68	41,67

Mescolando le due soluzioni di tungstato di sodio e di solfato di didimio si forma un precipitato gelatinoso bianco-roseo, il quale lavato perfettamente, essiccato a 100° e quindi calcinato fino a che non diminuiva più in peso, presentava la composizione seguente:

	I	II	III	IV	V
Ossido di didimio	31,96	32,05	32,11	32,23	32,30
Anidride tungstica	67,24	—	—	—	67,37

La composizione centesimale calcolata secondo le formole $\overset{II}{Di}WO_4$ oppure: $\overset{IV}{Di_2}(WO_4)_3$ [Di=96 o 144] è la seguente:

Ossidio di didimio	32,56
Anidride tungstica	67,44
	100,00

(1) *Sul tungstato neutro di cerio.* Nota di Alfonso Cossa e Mario Zecchini. Memorie della R. Acc. dei Lincei, 1880.

Composizione centesimale della parte solubile nell'HCl diluito

SiO_2	4,857
SO_3	2,900
Ph_2O_5	2,657
Cl	0,207
K_2O.	1,120
Na_2O	0,290
CaO	17,015
MgO	4,483
Al_2O_3	25,110
Fe_2O_3 (tracce di Mn) . .	35,948
Materie indeterminate compresi gr. 5,022 di CO_2. . .	5,413
	100,000

Confrontando i risultati ottenuti, analizzando limoni sani ed affetti dalla malattia della gomma o invasi dal Mythylapsis flavescens, si nota una diminuzione di potassa nelle singole parti delle piante infette. Rimane dubbio se questa diminuzione sia l' effetto della malattia, o viceversa se la malattia sia l' effetto della diminuzione di potassa. Perciò io propongo a titolo di esperimento, che dovrebbe servire come curativo, di fare scavare un fosso profondo 30 centimetri attorno alle piante attaccate dalla malattia della gomma, e di mettervi un chilogramma di solfato potassico sciolto nell'acqua.

Se non si vuole sciogliere il chilogramo di solfato patassico nell'acqua, lo si può mettere nel fosso ed ivi si fa arrivare l'acqua.

Questo trattamento alla pianta dovrebbe servire come curativo, ma nel caso che pel tronco o sui rami si vedessero delle masse caratteristiche della malattia della gomma, si dovrebbe tagliare la parte della pianta attaccata fino alla profondità dell'infezione e poscia ricoprire il taglio fatto con un mastice qualunque onde impedire che l'umidità dell'aria e l'aria stessa non cagionino delle alterazioni maggiori alla pianta. Riguardo alla invasione del pidocchio (Mythylapsis flavescens) si può seguire l'istesso metodo, perchè servirà il solfato potassico come ricostituente, ma in quanto alla distruzione del pidocchio seguiterò le mie ricerche provando altri liquidi per vedere se sia possibile trovarne uno che possa liberare la Sicilia da questa micidiale invasione, se qualche proprietario avesse fiducia nel metodo

da me suggerito ed eseguisse delle sperienze bramerei che si compiacesse tenermi informato dei risultati.

Il dotto Cav. Sebastiano d'Amico Lapiana ha incominciato una serie di esperienze seguendo il metodo da me suggerito, ed i risultati che ne otterrà faranno oggetto di altra mia relazione.

Laboratorio Chimico del R. Istituto tecnico di Catania, Luglio 1880.

Azione del pentacloruro di fosforo sull'acido santonico

Nota di S. CANNIZZARO e G. CARNELUTTI

Scaldando a bagno maria in un pallone connesso ad un refrigerante a riflusso una soluzione di acido santonico nel cloroformio, con pentacloruro di fosforo fino a che non si vede più svilupparsi acido cloridrico, decantando il liquido raffreddato dall'eccesso di pentacloruro di fosforo e distillandone il cloroformio, rimane uno sciroppo incristallizzabile. Se però invece di distillare il cloroformio lo si svapora facendovi passare attraverso una corrente di aria umida si vedono formarsi a poco a poco delle croste cristalline bianche che vanno gradatamente aumentando finchè tutto il cloroformio è svaporato.

Si depura la sostanza depositata sciogliendola nuovamente nel cloroformio e precipitandone la soluzione filtrata coll'etere; ripetuto parecchie volte questo trattamento la si ha pura.

Si presenta in sottili aghi setacei, bianchissimi e molto leggeri, è molto fusibile nel cloroformio, pochissimo nell'etere e fonde verso 198°, essa contiene fosforo e cloro.

Dalle ripetute analisi si calcola la seguente formola più probabile:

$$\begin{array}{ll} & C_{15}H_{18}O_3Cl \\ PO & C_{15}H_{18}O_3Cl \\ & C_{15}H_{18}O_3Cl \end{array}$$

Nella preparazione si forma dapprincipio probabilmente:

$$PCl_2\ (C_{15}H_{18}O_3Cl)_3$$

che per l'azione dell'aria umida si converte in $PO\ (C_{15}H_{18}O_3Cl)_3$.

Analisi elementare. I. Gr. 0,3420 di materia diedero gr. 0,7443, di CO_2 e gr. 0,1945 di H_2O.

II. Gr. 0,3851 di materia diedero gr. 0,8269 di CO_2 e gr. 0,2098 di H_2O.

III. Gr. 0,6168 di materia diedero gr. 0,2996 di AgCl e gr. 0,0782 di $P_2Mg_2O_7$.

IV. Gr. 0,5513 di materia diedero gr.0,2563 di AgCl e gr. 0,0712 di $P_2Mg_2O_7$.

V. Gr. 0,3906 di sostanza diedero gr. 0,1891 di AgCl e gr. 0,0522 di $P_2Mg_2O_7$.

VI. Gr. 0,4165 di sostanza diedero gr. 0,2043 di AgCl e gr. 0,0546 di $P_2Mg_2O_7$.

trovato	I	II	III	IV	V	VI	teoria
C	59,35	58,56	—	—	—	—	60,57
H	6,32	6,05	—	—	—	—	6,05
Cl	—	—	12,01	11,70	11,98	12,13	11,93
P	—	—	3,53	3,60	3,73	3,66	3,46
O	—	—	—	—	—	—	17,99
							100,00

La deficienza nel carbonio delle due combustioni si spiega facilmente colla grande difficoltà che offre questa sostanza alla completa combustione diffatti in un' analisi eseguita in tubo aperto non fu possibile di bruciare completamente il carbone nella navicella di platino. Questa difficoltà è stata però avvertita da molti che ebbero da analizzare le sostanze fosforate.

Scaldato questo composto con acqua in tubo chiuso fino a 120° ridà l'acido santonico, oltre ad acido cloridrico e fosforico; così pure se lo si tratta a bagno maria con acqua di barite. — Un altro composto fosforato ben cristallizzato, che contiene il 9,45 % di fosforo senza traccia di bromo però fu ottenuto per l'azione del tribromuro di fosforo sull' acido idrosantonico; esso non venne ulteriormente studiato.

Roma. Istituto Chimico.

Sopra i due isomeri della santonina chiamati metasantonine

Nota di S. CANNIZZARO e G. CARNELUTTI.

In una memoria pubblicata da uno di noi (Cannizzaro) assieme al Dr. Amato (1) era stato indicato come per la prolungata ebollizione dell' acido santonico coll' acido jodidrico concentrato e fosforo rosso si ottengono due liquidi delle formole $C_{15}H_{24}$ e $C_{15}H_{25}I$, distillabili nel vapor d' acqua, mentre dal residuo della distillazione si estraeva piccola quantità di un acido (che è stato in seguito riconosciuto dal Prof. Struever per acido metasantonico) e di una sostanza neutra fusibile a 160,5°, isomera della santonina e che perciò fu chiamata metasantonina già allora si avvertì esservi un'altra sostanza che più tardi (2) ci riuscì di isolare da questo residuo, anch'essa è cristallina fusibile a 136°, egualmente della composizione centesimale della santonina ed ebbe pure il nome di metasantonina. Queste due sostanze si ottenevano neutralizzando con carbonato sodico il residuo della distillazione dei due olii volatili e sciogliendo nell'etere la materia cristallina che si separa lasciando poi svaporare lentissimamente l' etere, si depositarono due specie di cristalli ben distinti, cioè delle sottili e flessibili laminette e dei cristalli duri più grossi. Mediante una separazione meccanica di queste due specie di cristalli e per ripetute ricristallizzazioni si avevano pure le due metasantonine.

Per lungo tempo noi non potevamo avere che delle piccole quantità di questi due corpi ottenuti nel modo sovraindicato; ultimamente però ci riuscì di riconoscerne la vera origine ed il modo di ottenerle in qualunque quantità

In un'altra memoria uno di noi (Cannizzaro) assieme al Dr. Valente (3) ha descritto come per riscaldamento di una soluzione di acido santonico nell' acido acetico glaciale si formano, secondo la temperatura alla quale si mantiene il liquido, due sostanze affatto differenti. Limitando cioè il riscaldamento alla temperatura di 180° si ha un'a-

(1) Cannizzaro ed Amato. Gazz. Chim. it. Tomo IV p. 447 e 452.
(2) Cannizzaro e Carnelutti. Att. accad. Lincei Vol. II. Ser. 3ª.
(3) Cannizzaro e Valente ibid.

nidride della formola $C_{45}H_{48}O_3$ fusibile a 127° che dà l'acido metasantonico pel trattamento colla potassa, e che fu chiamato *santonide*. Se invece si spinge la temperatura della soluzione fino verso 260° si ottiene un'altra anidride, isomera alla prima, ma di proprietà differenti del tutto, fondente a 110° e che per l'azione degli alcali non dà l'acido metasantonico ma un suo isomero, l'acido parasantonico; l'anidride si chiamò perciò *parasantonide*.

Ora è questa parasantonide ed anche l'acido parasantonico stesso, il quale evidentemente prima si trasforma nella sua anidride, che per l'azione degli acidi solforico e jodidrico concentrati, si trasforma nel miscuglio delle due metasantonine.

L'operazione si eseguisce nel modo seguente.

Dieci grammi di parasantonide, settanta grammi di acido jodidrico bollente a 127° e dieci grammi di fosforo rosso, si fecero bollire per 10 ore in un apparecchio a ricadere, si vede formarsi una piccolissima quantità di materia oleosa che si separa distillando in una corrente di vapor d'acqua. Indi si concentra fino ad un terzo del volume dell'acido jodidrico impiegato, si allunga con acqua, si satura con carbonato sodico e si estrae con etere.

La soluzione eterea fatta svaporare lentamente, lascia la mescolanza dei cristalli delle metasantonine.

Dalla soluzione alcalina trattata con acido cloridrico si estrae con l'etere un acido cristallizzabile non ancora stato determinato.

In una maniera simile si opera usando l'acido solforico: acido parasantonico ovvero parasantonide si sciolgono in dieci volte il loro peso di acido fosforico concentrato. A freddo non c'è alterazione invece se si riscalda per due ore a bagno maria, ne risulta un liquido bruno che sviluppa un pò di odore di anidride solforosa; questo si versa in molt'acqua, si satura quindi con carbonato sodico e si estrae per agitazione coll'etere il miscuglio delle metasantonine.

Dal liquido alcalino acidificato con acido cloridrico l'etere leva una piccola quantità di acido parasantonico, formatosi probabilmente da un pò di parasantonide rimasta inalterata, nel momento che si saturò la soluzione acida con sviluppo di calore.

Dal miscuglio delle due sostanze si leva una piccola quantità di materia resinosa formatasi nella prepazione, lavando con etere. Per la loro separazione non si è potuto trovare per ora altro metodo all'infuori della scelta meccanica dei cristalli, essendo che ambedue le sostanze sono egualmente solubili in tutti i solventi provati. Il miglior modo di ottenere dei cristalli grossi si è di mettere a svaporare la soluzione eterea del miscuglio, in una bevutina chiusa da

un tappo di sughero attraversato da un tubo di vetro con una piccolissima apertura; accade spesso così di avere un solo grosso cristallo della metasantonina fusibile a 136° mentre l'altra vi si è depositata in larghe laminette, e la loro separazione riesce allora facilissima.

Dopo ripetute separazioni e ricristallizzazioni si avranno puri i due corpi, la loro quantità è apparentemente uguale, come se derivassero dallo sdoppiamento del parasantonide.

La metasantonina fusibile a 136° si presenta sotto forma di grossi cristalli, facilmente polverizzabili, del sistema monoclino.

L'altra, fusibile a 160°,5 cristallizza in sottili è flessibili lamine emiedriche del sistema trimetrico. Ambedue sono state studiate cristallograficamente dal Prof. Struever.

All'analisi elementare si ebbero i risultati seguenti:

	Metasantonina fusibile a 136°		Isomero fusibile a 160°,5
	I	II	III
Materia	gr. 0,3465	gr. 0,3512	gr. 0,3064
CO_2	gr. 0,9285	gr. 0,9442	gr. 0,8201
H_2O	gr. 0,2332	gr. 0,2338	gr. 0,2076

da cui si deduce la composizione centesimale:

	I	II	III	calcolo
Carbonio	73,32	73,08	72,99	C_{15} 73,18
Idrogeno	7,47	7,40	7,52	H_{18} 7,32
Ossigeno	—	—	—	O_3 19,50
				100,00

La determinazione del loro potere rotatorio ci diede le seguenti cifre.

I. Soluzione nel cloroformio, contenente grammi 9 di sostanza in 100 cc, temperatura 15°.

II. Soluzione nel cloroformio, contenente grammi 0,7685 di sostanza in 50 cc. temperatura 26°.

Metasantonina f. 160°,5		Metasantonina f. 136°	
I	21,6° } a dritta		21,6° } a dritta
II	3,65° }		3,65° }

I due isomeri hanno dunque un'identico potere rotatorio a dritta.

Con tutti i reattivi esse si comportano in un modo simile. Non sono intaccate nè dall'anidride acetica, nè dal cloruro d'acetile, nè dal tricloruro di fosforo; si sciolgono senza alterarsi nell'acido solforico concentrato e nel nitrico, quest'ultimo però le resinifica dopo prolungata ebollizione. La potassa acquosa non le scioglie, bensì la potassa alcoolica; ma l'acido cloridrico le riprecipita inalterate.

Il bromo però le intacca con formazione di derivati ben definiti.

Se si scioglie la metasantonina fusibile a 160°,5 nel cloroformio vi si aggiunge una molecola di bromo e si scalda a bagno maria finchè cessa lo sviluppo dell'acido bromidrico, si ha svaporando il cloroformio un residuo cristallino che si purifica ridisciogliendolo nel cloroformio e precipitandolo coll'etere da questa soluzione. Si presenta così sotto la forma di lunghi aghi bianchi, setacei; è solubilissima nel cloroformio, pochissimo solubile nell'etere; fonde a 212°

Gr. 0,2701 di materia diedero gr. 0,1570 di AgBr ciò che corrisponde al 24,73 % di bromo.

La formola di una *monobromometasantonina* $C_{15}H_{17}BrO_3$ richiede 24,62 % di bromo.

Versando direttamente il bromo su questa metasantonina si ha, dopo averne scacciato l'eccesso, una sostanza che, dopo conveniente purificazione mediante l'acqua bollente, nella quale è un pò solubile e se ne deposita pel raffreddamento, si presenta in piccoli aghetti bianchi, piuttosto solubili nell'etere e nel cloroformio fusibili a 184°.

Gr. 0,2611 di materia diedero gr. 0,2371 di bromuro d'argento corrispendente al 39,1 % di Br.

Gr. 0,4577 di materia diedero gr. 0,4232 di AgBr corrispondente al 39,58 % di Br.

È dunque una *bibromometasantonina* $C_{15}H_{16}Br_2O_3$ che richiede il 39,60 di bromo.

Anche dall'altro isomero si ottengono in un modo simile degli analoghi prodotti di sostituzione.

Diffatti se si scalda la soluzione cloroformica della metasantonina fusibile 136° a bagno maria con il peso di bromo corrispondente ad una molecola e, compiuta la reazione si distilla il cloroformio, rimane un residuo vischioso che dopo alcuni giorni diventa cristallino. Lo si purifica sciogliendolo nell'etere anidro dal quale si depone allo stato semiliquido e non cristallizza che dopo parecchi giorni. Quando è purissimo la si ha in piccoli cristalli bianchi solubilissimi nell'etere e nel cloroformio, che fondono a 114°.

Gr. 0,3627 di sostanza diedero gr. 0,2110 di AgBr ovvero 24,76 % di Br.

La *monobromometasantonina* richiede 24,62 % di Br, $C_{15}H_{17}BrO_3$

Trattando la soluzione cloroformica del secondo isomero (f. 136°) con eccesso di bromo finchè non si sviluppa più acido bromidrico, distillando il cloroformio e lavando il residuo cristallino con soluzione di carbonato sodico si ha una sostanza che per purificarla si scioglie nel cloroformio e si precipita con etere; ripetendo ciò finchè sia perfettamente incolora. Si hanno così dei piccoli aghetti aggruppati come una barba di penna, solubili assai nel cloroformio, poco nell'etere e fusibili con scomposizione a 186°. La sua formola è quella di una *bibromometasantonina*.

Gr. 0,3540 di materia diedero gr. 0,3311 di AgBr, che corrisponde a 39,78 % di bromo.

Teoria per $C_{15}H_{16}Br_2O_3$: 39,60 % di Br.

Facendo passare una corrente di cloro gassoso attraverso le soluzioni cloroformiche delle due isomere metasantonine, si hanno pure dei derivati cristallizzati, difficili però a separarsi ed il di cui studio fu per ora rimandato.

Roma, Istituto Chimico dell'Università.

Sulla diffusione dei metalli della Cerite

del Prof. A. COSSA

In una mia memoria sulla diffusione del cerio, del lantanio e del didimio, (V. Gazz. Chim. Ital. T. 9 p. 118) accennai di avere riscontrato per la prima volta la presenza di questi tre metalli nelle ossa, nelle ceneri d'orzo, di tabacco, di faggio. Dopo la pubblicazione del mio lavoro feci alcune indagini sulle ossa e sulle ceneri di altre piante, e specialmente della vite, le quali mi diedero sempre un risultato eguale a quello delle prime ricerche.

Quantunque in base a' miei studî si potesse asserire fondatamente che i metalli della cerite entrano nella composizione normale degli esseri organizzati, tuttavia mi fu giustamente consigliato che sarebbe cosa importantissima di costatarne la presenza anche nell'uomo. Questa lacuna fu testè riempita grazie all'intelligente operosità di due allievi del Laboratorio di chimica generale dell'Università di Torino, i signori Schiapparelli e Perroni. Costoro evaporarono seicento chilogrammi di urina proveniente dai ricoverati nell'Ospizio di Carità in Torino e dagli allievi del Collegio Caccia. Trattando il re-

nidride della formola $C_{15}H_{18}O_3$ fusibile a 127° che dà l'acido metasantonico pel trattamento colla potassa, e che fu chiamato *santonide*. Se invece si spinge la temperatura della soluzione fino verso 260° si ottiene un'altra anidride, isomera alla prima, ma di proprietà differenti del tutto, fondente a 110° e che per l' azione degli alcali non dà l'acido metasantonico ma un suo isomero, l'acido parasantonico; l'anidride si chiamò perciò *parasantonide*.

Ora è questa parasantonide ed anche l'acido parasantonico stesso, il quale evidentemente prima si trasforma nella sua anidride, che per l'azione degli acidi solforico e jodidrico concentrati, si trasforma nel miscuglio delle due metasantonine.

L'operazione si eseguisce nel modo seguente.

Dieci grammi di parasantonide, settanta grammi di acido jodidrico bollente a 127° e dieci grammi di fosforo rosso, si fecero bollire per 10 ore in un apparecchio a ricadere, si vede formarsi una piccolissima quantità di materia oleosa che si separa distillando in una corrente di vapor d' acqua. Indi si concentra fino ad un terzo del volume dell' acido jodidrico impiegato, si allunga con acqua, si satura con carbonato sodico e si estrae con etere.

La soluzione eterea fatta svaporare lentamente, lascia la mescolanza dei cristalli delle metasantonine.

Dalla soluzione alcalina trattata con acido cloridrico si estrae con l'etere un acido cristallizzabile non ancora stato determinato.

In una maniera simile si opera usando l' acido solforico : acido parasantonico ovvero parasantonide si sciolgono in dieci volte il loro peso di acido fosforico concentrato. A freddo non c' è alterazione invece se si riscalda per due ore a bagno maria, ne risulta un liquido bruno che sviluppa un pò di odore di anidride solforosa; questo si versa in molt'acqua, si satura quindi con carbonato sodico e si estrae per agitazione coll'etere il miscuglio delle metasantonine.

Dal liquido alcalino acidificato con acido cloridrico l'etere leva una piccola quantità di acido parasantonico, formatosi probabilmente da un pò di parasantonide rimasta inalterata, nel momento che si saturò la soluzione acida con sviluppo di calore.

Dal miscuglio delle due sostanze si leva una piccola quantità di materia resinosa formatasi nella prepazione, lavando con etere. Per la loro separazione non si è potuto trovare per ora altro metodo all'infuori della scelta meccanica dei cristalli, essendo che ambedue le sostanze sono egualmente solubili in tutti i solventi provati. Il miglior modo di ottenere dei cristalli grossi si è di mettere a svaporare la soluzione eterea del miscuglio, in una bevutina chiusa da

un tappo di sughero attraversato da un tubo di vetro con una piccolissima apertura; accade spesso così di avere un solo grosso cristallo della metasantonina fusibile a 136° mentre l'altra vi si è depositata in larghe laminette, e la loro separazione riesce allora facilissima.

Dopo ripetute separazioni e ricristallizzazioni si avranno puri i due corpi, la loro quantità è apparentemente uguale, come se derivassero dallo sdoppiamento del parasantonide.

La metasantonina fusibile a 136° si presenta sotto forma di grossi cristalli, facilmente polverizzabili, del sistema monoclino.

L'altra, fusibile a 160°,5 cristallizza in sottili è flessibili lamine emiedriche del sistema trimetrico. Ambedue sono state studiate cristallograficamente dal Prof. Struever.

All'analisi elementare si ebbero i risultati seguenti:

	Metasantonina fusibile a 136°		Isomero fusibile a 160°,5
	I	II	III
Materia	gr. 0,3465	gr. 0,3512	gr. 0,3064
CO_2	gr. 0,9285	gr. 0,9442	gr. 0,8201
H_2O	gr. 0,2332	gr. 0,2338	gr. 0,2076

da cui si deduce la composizione centesimale:

	I	II	III	calcolo
Carbonio	73,32	73,08	72,99	C_{15} 73,18
Idrogeno	7,47	7,40	7,52	H_{18} 7,32
Ossigeno	—	—	—	O_3 19,50
				100,00

La determinazione del loro potere rotatorio ci diede le seguenti cifre.

I. Soluzione nel cloroformio, contenente grammi 9 di sostanza in 100 cc, temperatura 15°.

II. Soluzione nel cloroformio, contenente grammi 0,7685 di sostanza in 50 cc. temperatura 26°.

Metasantonina f. 160°,5			Metasantonina f. 136°	
I	21,6°	a dritta	21,6°	a dritta
II	3,65°		3,65°	

I due isomeri hanno dunque un'identico potere rotatorio a dritta.

Con tutti i reattivi esse si comportano in un modo simile. Non sono intaccate nè dall'anidride acetica, nè dal cloruro d'acetile, nè dal tricloruro di fosforo; si sciolgono senza alterarsi nell'acido solforico concentrato e nel nitrico, quest'ultimo però le resinifica dopo prolungata ebollizione. La potassa acquosa non le scioglie, bensì la potassa alcoolica; ma l'acido cloridrico le riprecipita inalterate.

Il bromo però le intacca con formazione di derivati ben definiti.

Se si scioglie la metasantonina fusibile a 160°,5 nel cloroformio vi si aggiunge una molecola di bromo e si scalda a bagno maria finchè cessa lo sviluppo dell'acido bromidrico, si ha svaporando il cloroformio un residuo cristallino che si purifica ridisciogliendolo nel cloroformio e precipitandolo coll'etere da questa soluzione. Si presenta così sotto la forma di lunghi aghi bianchi, setacei; è solubilissima nel cloroformio, pochissimo solubile nell'etere; fonde a 212°

Gr. 0,2701 di materia diedero gr. 0,1570 di AgBr ciò che corrisponde al 24,73 % di bromo.

La formola di una *monobromometasantonina* $C_{15}H_{17}BrO_3$ richiede 24,62 % di bromo.

Versando direttamente il bromo su questa metasantonina si ha, dopo averne scacciato l'eccesso, una sostanza che, dopo conveniente purificazione mediante l'acqua bollente, nella quale è un pò solubile e se ne deposita pel raffreddamento, si presenta in piccoli aghetti bianchi, piuttosto solubili nell'etere e nel cloroformio fusibili a 184°.

Gr. 0,2611 di materia diedero gr. 0,2371 di bromuro d'argento corrispendente al 39,1 % di Br.

Gr. 0,4577 di materia diedero gr. 0,4232 di AgBr corrispondente al 39,58 % di Br.

È dunque una *bibromometasantonina* $C_{15}H_{16}Br_2O_3$ che richiede il 39,60 di bromo.

Anche dall'altro isomero si ottengono in un modo simile degli analoghi prodotti di sostituzione.

Diffatti se si scalda la soluzione cloroformica della metasantonina fusibile 136° a bagno maria con il peso di bromo corrispondente ad una molecola e, compiuta la reazione si distilla il cloroformio, rimane un residuo vischioso che dopo alcuni giorni diventa cristallino. Lo si purifica sciogliendolo nell'etere anidro dal quale si depone allo stato semiliquido e non cristallizza che dopo parecchi giorni. Quando è purissimo la si ha in piccoli cristalli bianchi solubilissimi nell'etere e nel cloroformio, che fondono a 114°.

Gr. 0,3627 di sostanza diedero gr. 0,2110 di AgBr ovvero 24,76 % di Br.

La *monobromometasantonina* richiede 24,62 % di Br, $C_{15}H_{17}BrO_3$

Trattando la soluzione cloroformica del secondo isomero (f. 136°) con eccesso di bromo finchè non si sviluppa più acido bromidrico, distillando il cloroformio e lavando il residuo cristallino con soluzione di carbonato sodico si ha una sostanza che per purificarla si scioglie nel cloroformio e si precipita con etere; ripetendo ciò finchè sia perfettamente incolora. Si hanno così dei piccoli aghetti aggruppati come una barba di penna, solubili assai nel cloroformio, poco nell'etere e fusibili con scomposizione a 186°. La sua formola è quella di una *bibromometasantonina*.

Gr. 0,3540 di materia diedero gr. 0,3311 di AgBr, che corrisponde a 39,78 % di bromo.

Teoria per $C_{15}H_{16}Br_2O_3$: 39,60 % di Br.

Facendo passare una corrente di cloro gassoso attraverso le soluzioni cloroformiche delle due isomere metasantonine, si hanno pure dei derivati cristallizzati, difficili però a separarsi ed il di cui studio fu per ora rimandato.

Roma, Istituto Chimico dell'Università.

Sulla diffusione dei metalli della Cerite

del Prof. A. COSSA

In una mia memoria sulla diffusione del cerio, del lantanio e del didimio, (V. Gazz. Chim. Ital. T. 9 p. 118) accennai di avere riscontrato per la prima volta la presenza di questi tre metalli nelle ossa, nelle ceneri d'orzo, di tabacco, di faggio. Dopo la pubblicazione del mio lavoro feci alcune indagini sulle ossa e sulle ceneri di altre piante, e specialmente della vite, le quali mi diedero sempre un risultato eguale a quello delle prime ricerche.

Quantunque in base a' miei studî si potesse asserire fondatamente che i metalli della cerite entrano nella composizione normale degli esseri organizzati, tuttavia mi fu giustamente consigliato che sarebbe cosa importantissima di costatarne la presenza anche nell'uomo. Questa lacuna fu testè riempita grazie all'intelligente operosità di due allievi del Laboratorio di chimica generale dell'Università di Torino, i signori Schiapparelli e Perroni. Costoro evaporarono seicento chilogrammi di urina proveniente dai ricoverati nell'Ospizio di Carità in Torino e dagli allievi del Collegio Caccia. Trattando il re-

siduo incenerito dell'evaporazione coi metodi da me suggeriti riuscirono ad isolare allo stato di ossalati puri i tre metalli della cerite in quantità più che sufficiente per essere sottoposti alle indagini analitiche. In essi collo spettroscopio si scorgono molto evidenti per riflessione le fascie nere d' assorbimento α e β caratteristiche dei composti di didimio e vi furono identificate colle note reazioni caratteristiche la presenza del cerio, del lantanio e del didimio, e l'esclusione del manganese, che nelle preparazioni fatte con non troppa cura accompagna quasi sempre gli ossalati dei tre metalli rari (1).

Ho creduto importante di fare questa comunicazione perchè conferma un fatto che fu annunciato per la prima volta all' Accademia dei Lincei e perchè a mio parere la constatata presenza dei tre metalli della cerite nell'organismo umano, può dare appiglio ad importanti ricerche di chimica fisiologica.

Nella Memoria precitata sulla diffusione dei metalli della cerite, accennai che questi metalli trovansi naturalmente associati al calcio di preferenza che al magnesio. Infatti in cinquanta grammi di wagnerite Werfen (Salisburgo) non potei ottenere traccie, di questi metalli; mentre la stessa quantità di tutte le apatiti da me osservate fu più che sufficiente per svelarne in modo indubbio la presenza. Ricordai pure che i metalli della cerite si trovano in quantità più grande nelle ceneri del faggio che in quelle dei grani d' orzo nelle quali il fosfato di magnesio supera in quantità il fosfato di calcio. Alcune ricerche recentemente eseguite sulla kjerulfina confermarono le precedenti operazioni. È noto che col nome di kjerulfina cristallizzata di Bamle (Norvegia) si indicano dei grossi cristalli non terminati di wagnerite più o meno alterata per pseudomorfosi in apatite (2).

Ora separando la wagnerite pura dalla apatite, sottoponendo questi due minerali alle solite indagini trovai che mentre trenta grammi del fosfato magnesiaco non davano alcun indizio dei metalli della cerite, questi si appalesano indubbiamente quando si analizzano quantità anche minori dell'apatite.

(1) I particolari di queste e di altre ricerche chimiche sull' urina sono descritti in una Memoria che i signori Schiapparelli e Perroni presentarono all'Accademia delle scienze di Torino il 30 maggio 1880.

(2) *Sur wagnerite de Bamle en Norvège et sur la Retinite de Russie* par M. F. Pisani. Compt. rend. de l'acad. des sciences; 3 février 1879.

Sul tungstato di didimio

del Prof. A. COSSA

Le determinazioni cristallografiche fatte dal Comm. QUINTINO SELLA sul tungstato di didimio da me ottenuto e descritto in una mia memoria (V. Gazz. Ch. It. T. 9 p. 118), hanno dimostrato il suo isomorfismo colla scheelite. Ora intrapresi nuove ricerche su questo sale specialmente collo scopo di conoscere, se il suo calorico specifico molecolare confermasse l'ipotesi della bivalenza del didimio nella molecola del tungstato neutro.

Preparai il tungstato neutro di didimio con un metodo affatto simile a quello che descrissi per il tungstato di cerio, (1); cioè aggiungendo a poco a poco ad una soluzione acquosa e fredda di tungstato neutro di sodio una soluzione acquosa di solfato di didimio.

Il solfato di didimio adoperato aveva la composizione seguente:

	I	II	$DiSO_4$ (Di = 96)
Ossido di didimio	58,28	58,30	58,33
Anidride solforica	41,65	41,68	41,67

Mescolando le due soluzioni di tungstato di sodio e di solfato di didimio si forma un precipitato gelatinoso bianco-roseo, il quale lavato perfettamente, essiccato a 100° e quindi calcinato fino a che non diminuiva più in peso, presentava la composizione seguente:

	I	II	III	IV	V
Ossido di didimio	31,96	32,05	32,11	32,23	32,30
Anidride tungstica	67,24	—	—	—	67,37

La composizione centesimale calcolata secondo le formole $\overset{II}{Di}\,WO_4$ oppure: $\overset{IV}{Di_2}\,(WO_4)_3$ [Di=96 o 144] è la seguente:

Ossidio di didimio	32,56
Anidride tungstica	67,44
	100,00

(1) *Sul tungstato neutro di cerio.* Nota di Alfonso Cossa e Mario Zecchini. Memorie della R. Acc. dei Lincei, 1880.

Il tungstato di didimio calcinato è amorfo; si fonde ad una temperatura elevata però più facilmente del tungstato di cerio e della scheelite. Per la fusione esso si converte in una massa cristallina perfettamente omogenea, di colore roseo, fragilissima, di lucentezza vetrosa e dotata di una doppia rifrazione energica. Cogli acidi e coi carbonati alcalini fusi esso si comporta in modo affatto analogo al tungstato cerico cristallizzato. È duro quanto l'apatite. La determinazione del peso specifico diede i risultati seguenti:

1ª con	grammi	2,6915	6,72	a+14°
2ª »	»	2,8660	6,66	»
3ª »	»	4,5780	6,70	»
		media=6,69		

Le determinazioni del calorico specifico del tugstato di didimio cristallizzato eseguite cortesemente dal prof. Naccari col metodo di Kopp, diede questi risultati:

1ª	Determinazione	0,0865	7ª	Determinazione	0,0829
2ª	»	0,0826	8ª	»	0,0828
3ª	»	0,0787	9ª	»	0,0856
4ª	»	0,0791	10ª	»	0,0794
5ª	»	0,0897	11ª	»	0,0815
6ª	»	0,0853			

Da questi risultati si deduce, che il valore medio del tungstato di didimio neutro cristallizzato per fusione è 0,0831. Ora moltiplicando questo numero per il peso molecolare del tungstato di didimio neutro, nella supposizione che il metallo funga in questa combinazione da radicale bivalente (Di WO_4=344), si trova che la sua capacità calorifica molecolare è eguale a 28,58 numero assai prossimo a quello che esprime la capacità calorifica molecolare teorica dei tungstati neutri dei radicali bivalenti (28,8), ed ai numeri risultanti dalle esperienze indicate nel mio precedente lavoro per le capacità calorifiche del tungstato di cerio e della scheelite, che sono rispettivamente eguali a 27,91 e 28,94.

Pertanto le determinazioni calorimetriche confermarono il risultato delle osservazioni cristallografiche in modo da potere ora con maggior sicurezza sostenere che il didimio nella sua combinazione coll'acido tungstico funge da radicale bivalente.

Sopra un granato verde di Val Malenco

del P. prof. A. COSSA

Tra le rocce della Valtellina raccolte per incarico del R. Comitato geologico dall'egregio prof. Torquato Taramelli ed inviatemi per lo studio chimico, vi è un amianto che contiene impigliati dei noduli di diversa grossezza e di forma sferoidica, i quali sono costituiti da un ammasso di cristallini minuti di colore verde chiaro, e che a primo aspetto possono essere ritenuti per *olivina*. Questo minerale deriva precisamente dalle cave di amianto di Franscia presso Lanzada in Val Malenco, dove è conosciuto col nome di semenza dell'amianto. Osservato colla lente si scorgono in alcuni cristallini le faccie del rombododecaedro. È isotropo; perfettamente trasparente, ha una lucentezza vetrosa ed una frattura concoide. Il suo grado di durezza è presso a poco eguale a quello del quarzo.

Peso specifico determinato alla temperatura di + 15°.

1ª Determinazione	in	grammi	2,752	— 3,81
2ª »	»	»	2,717	— 3,79
3ª »	»	»	3,415	— 3,82

Si fonde non troppo facilmente producendo un vetro verde cupo. Riscaldato sul carbone si fonde in un glubulo nero attirato dalla calamita. Cimentato col cannello col sale di fosforo presenta le reazioni della silice e del ferro.

Riscaldato fortemente in un crogiuolo aperto acquista un colore ruggine ed aumenta leggermente di peso. Il minerale fortemente calcinato è decomposto facilmente dagli acidi. L'analisi chimica qualitativa indicò la presenza della silice, dell'ossido ferrico, della calce, di piccole quantità d'ossido ferroso e di tracce appena d'allumina e di magnesia. Una prova fatta con due grammi di materia non diede alcun indizio di cromo.

La sua composizione centesimale è la seguente:

Anidride silicica	34,91
Ossido ferrico	31,69
Ossido ferroso	1,19
Calce	32,18
Tracce di allumina e magnesia	— —
	99,97

La composizione di questo minerale corrisponde a quella del granato di ferro e di calcio, la di cui composizione teorica, giusta la formola $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$, è la seguente:

Anidride silicica	35,43
Ossido ferrico	31,50
Ossido di calcio	33,07
	100,00

Un granato di composizione vicina a quella del minerale da me analizzato venne trovato a Zermatt nell'asbesto, ed analizzato da Damour (1); però esso è in cristalli meno perfetti e trasparenti. Esso contiene inoltre più dell'uno per cento di allumina e del mezzo per cento di magnesia. Invece il granato di Val Malenco si avvicina assai più anche per le sue proprietà fisiche, a quella varietà di granato che i mineralisti tedeschi chiamano col nome di *adamantoide*, e ché fu recentemente trovato negli Urali ed analizzato da Rammelsberg, A. Lösch e Waller (2).

Formazione di glucosidi a struttura complicata

di UGO SCHIFF

Partendo dai derivati acetilici ed anilici dell' elicina stabilii 11 anni fa per questo glucoside la formola

$$CHO - (CH.OH)_4 - CH_2 - O - C_6H_4 - CHO$$

la quale ultimamente è stata confermata da A. Michael (Compt. rend. 89, p. 355) per mezzo della sintesi dell'elicina. Questa sintesi rende di un interesse particolare alcuni derivati dell'elicina i quali

(1) L'Institut, dicembre 1879.

(2) Rammelsberg, *Ueber den Kalkeisengranat von Syssersk* (Zeitschr. der deut. geol. Gesellschaft. B. XXIX. 5. 818); A. Lösch, *Ueber den Kalkeisengranat von Syssersk am Ural:* (Neues Jahrbuch für Mineralogie 1879 pag. 785); J. Waller, *Analyse von Demantoid von Ural* (Zeitschrift für Krystallographie, 1879).

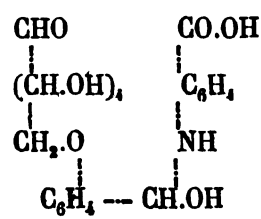
possono esser considerati come glucosidi a tre gruppi costituenti e paragonabili nella loro costituzione alla florizina.

Se si scioglie dell'acido meta-amido-benzoico (1.3) in una soluzione acquosa e calda d' elicina allora la soluzione nel raffreddare si rapprende in una massa vitrea trasparente, facilmente solubile nell' acqua calda: se la soluzione è diluita allora il liquido freddando abbandona delle gocciolette d'aspetto vitreo. Per quanto la evaporazione della soluzione acquosa si faccia lentamente, anco sopra acido solforico, non si arriva ad ottenere dei cristalli; la sostanza si depone sempre sotto l' aspetto vitreo florescente e seccata completamente acquista una leggiera colorazione giallognola e diviene molto soffice. Se però se ne fa una soluzione alcoolica alquanto concentrata, allora cristallizza in fogliette lucenti ed incolore, che però, disseccandole in contatto dell'aria prendono un color giallo paglierino.

Questi cristalli fondono a 142° e l'analisi della sostanza, tanto allo stato vitreo quanto cristallino conduce alla formola

$$C_{13}H_{16}O_7,C_7H_7NO_2$$

che mostra come questo composto sia formato dall' unione diretta della molecola d' elicina con quella dell' acido amidobenzoico senza eliminazione d'acqua. Probabilmente una simile combinazione si effettua nel modo seguente:



Scaldando questa sostanza con anidride acetica si ottengono i derivati acetilici dei suoi costituenti, di modo che non era possibile con questo mezzo provare l'esistenza del quinto gruppo CH.OH

Nello stesso modo che la florizina, scaldata con acidi, si scompone in glucosio, in un ossiacido ed un fenol, così il corpo ora descritto, sotto la stessa azione, si decompone in glucosio, un acido amidato ed un aldeido-fenol. In questo fatto abbiamo un esempio di una decomposizione di un corpo in tre composti con l' aggiunta di una sola molecola d'acqua.

Con l' acido amido-cuminico, ed amido-salicilico ottenni dei glu-

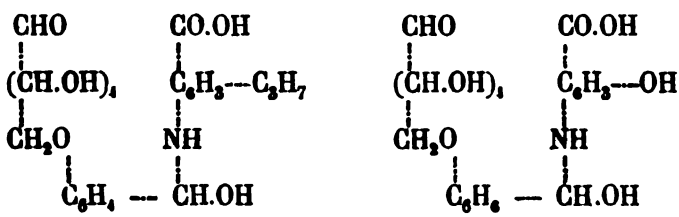
cosidi del tutto analoghi, che cristallizzano bene, e sono formati da tre costituenti.

I due isomeri (1. 2. 3) e (1. 2. 5) di questo ultimo acido si comportano nello stesso modo.

L'elicina si scioglie facilmente in una liscivia diluita di soda. Ora sciogliendo una molecola d'elicina (284 cgr.) in 10 cc. di soda normale ed aggiungendo a questo liquido la soluzione acquosa di una molecola (in centig.) di cloridrato amido-cuminico od amido-salicilico, si separa, dopo qualche tempo, il nuovo composto cristallizzato minutamente. A questi cristalli aderisce facilmente del cloruro di sodio per cui conviene premerli fra carta e sciogliérli in alcool assoluto, dalla qual soluzione per cristallizzazione si ottiene il composto puro.

Il composto amido-cuminico rimane bianco anco dopo esser seccato, mentre che il composto salicilico che già in soluzione acquista un colore giallo, divien rosso nel seccare. Quest'ultimo è molto più solubile nell'acqua degli altri due, e la soluzione dà ancora la colorazione violetta quando si tratta coi sali ferrici.

L'analisi dètte per il composto cuminico $C_{42}H_{46}O_7C_{10}H_{13}NO_2$, e per il salicilico $C_{42}H_{46}O_7,C_7H_7NO_3$. La loro costituzione può esser rappresentata dalle formole.



Per queste preparazioni mi servii di acido cuminico preparato dall'essenza di cumino, e dell'acido salicilico 1. 2. 3.

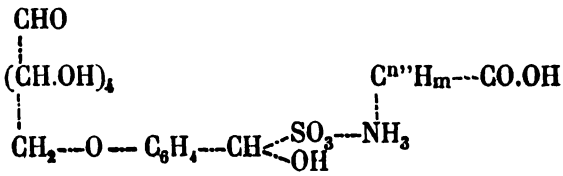
Sino ad ora con gli acidi amidati del gruppo dei corpi grassi (glicocolla, tirosina, leucina, asparagina) non ho potuto ottenere simili composti, per unione diretta e senza adoperare mezzi disidratanti.

Questi composti oggidì senza dubbio possono annoverarsi tra i prodotti chimici artificiali di maggiore complicazione. I gruppi d'atomi in essi contenuti corrispondono ad una serie di funzioni chimiche del tutto differenti ed appunto per causa di questa varietà nessuno di essi spicca particolarmente, ciò che succede anco per i glucosidi naturali i più complicati, come nella florizina, amigdalina.

In modo indiretto gli acidi amidati e l'elicina possono combinarsi

coll'intervento dell'acido solforoso ed in simili composti possono entrare anco acidi amidati del gruppo dei corpi grassi.

Se si agita con elicina una soluzione di acido amido-benzoico, glicocolla, leucina, ecc. satura di acido solforoso, allora la soluzione si riscalda, e l'elicina si scioglie in quantità considerevole. In ultimo si ottiene un liquido incoloro e denso, che tenuto per molto tempo in un essiccatore ad acido solforico cristallizza. Questi corpi sono molto solubili nell'acqua come pure nell'alcool, la loro formola è



Questi composti dovendosi tenere per molto tempo nell' essiccatore per ottenerli cristallizzati, perdono una parte dell'acido solforoso e le analisi davano perciò troppo carbonio e troppo poco solfo.

Cogli acidi diluiti i derivati bisolfitici dell'elicina si comportano nello stesso modo dei composti che le aldeidi formano con i bisolfiti alcalini.

Intorno alla ricerca del glucosio nelle urine;

di G. CARNELUTTI e L. VALENTE

Avviene spesso che nella ricerca del glucoso nelle urine diabetiche mediante le soluzioni di Fehling o di Trommer invece di avere una netta separazione del protossido di rame non si ha che una colorazione rossastra del liquido, segno dell'avvenuta riduzione dell'ossido ramico, ma il protossido formatosi è mantenuto in soluzione da qualche sostanza dell'urina.

Neubauer e Vogel (Analyse des Harns, 6te Aufl. S. 76) indicano che la creatinina può tener disciolte delle tracce di protossido di rame; Loebisch (Harnanalyse p. 147) crede pure che sia la creatinina e certe sostanze estrattive che ne impediscano la precipitazione; finora però con certezza non si conosce la vera causa di questo fenomeno. Ora tanto la ricerca qualitativa, quanto la deter-

minazione quantitativa del glucoso sono rese, in tal caso, molto difficili, perchè i metodi finora indicati per avere dalle urine diabetiche un liquido che contenga lo zucchero in uno stato di purezza tale da darne le reazioni nette sono piuttosto complicati ed inoltre poco esatti, perchè nel lungo trattamento è difficile che una porzione del glucoso sfugga alla decomposizione. Così p. e. nel metodo indicato da Neubauer e Vogel (loc. cit.) quando si separa il glucoso allo stato di composto potassico è ben difficile di operare con sufficiente rapidità per evitare una parziale scomposizione ed inoltre non impedisce talvolta la precipitazione contemporanea delle sostanze solventi il protossido di rame; gli altri metodi, come la precipitazione coll' acetato di piombo e decomposizione del precipitato coll' idrogeno solforato, ecc. sono pure molto complicati, ed ognuno che è stato costretto di seguirli sa bene quali difficoltà e noje si hanno a superare.

Guidati dall'idea che sia la creatinina che impedisce la separazione dell' ossido ramoso noi cercammo di eliminarla aggiungendo all'urina scolorata mediante il nero animale e quindi concentrata, della soluzione neutra di cloruro di zinco. Per estrazione coll'alcool però si aveva un liquido che in complesso si comportava come l' urina primitiva. Abbiamo invece trovato che una soluzione acida di cloruro di zinco elimina quelle sostanze che tengono in soluzione l'ossido di rame e che il liquido risultante si presta assai bene alle determinazioni del glucoso. Il metodo da noi impiegato è il seguente:

Si comincia collo scolorare l'urina mediante il nero animale; e se ne concentra poscia un volume misurato (da 100 a 200 cc.), nel caso che si vogliano eseguire delle determinazioni quantitative, a bagno maria fino a consistenza sciropposa; al residuo si aggiunge circa 1 c. c. di una soluzione al 25 % di cloruro di zinco addizionato di un quarto del suo volume di acido cloridrico, e quindi circa il doppio volume (del residuo) di alcool assoluto e si lascia in riposo per qualche ora. Si filtra l'estratto alcoolico, si lava con alcool, quindi si svapora l'alcool a bagno maria e si riporta il residuo con acqua distillata al volume primitivo dell' urina impiegata. Nel caso che la quantità del glucoso sia poca si potrà portarla anche a metà o ad un quarto del volume, e neutralizzare in parte l'eccesso di acido cloridrico con soluzione di carbonato sodio

Con delle urine diabetiche artificiali abbiamo fatto delle prove dirette per vedere se in questo trattamento havvi perdita di glucoso; ma da una serie di determinazioni risulta che si ha esattamente la medesima quantità di glucoso, tanto determinandolo direttamente

nell'urina, quanto dopo averle fatto subire il procedimento sopradescritto.

Un buon numero di urine diabetiche di differente provenienza, nelle quali la determinazione del glucoso col metodo di Fehling era impossibile per la ragione summenzionata diedero tutte degli ottimi risultati dopo il trattamento colla soluzione acida di cloruro di zinco, anche quando il glucoso vi si trovava in minime quantità,

Roma, Istituto Chimico 1880.

Ricerca dell'acido solforico nei vini e negli aceti;

Nota del prof. ADOLFO CASALI.

Se in tempi non molto lontani la falsificazione dei vini e degli aceti per aggiunta di acido solforico costituiva un qualche raro fatto ed isolato, oggidì la mala pratica, si può asserirlo senza tema di errore, è entrata nell'ordine comune delle sofisticazioni, con certo e gravissimo danno della pubblica igiene.

Di fronte a ciò la constatazione della presenza dell'acido solforico libero nei vini ed aceti adulterati si rende di giorno in giorno più necessaria: necessario quindi per compierla il far uso di un processo delicato e sicuro: tale cioè da permettere di segnalarne le più piccole tracce, e da non lasciar dubbio di sorta nell' animo dell'operatore. Argomento di questa nota è appunto la descrizione di un metodo di ricerca di simil fatta e della cui esattezza ebbi a persuadermi per numerose prove e riprove.

I chimici sono concordi nell'ammettere che non è dato constatare direttamente coi sali solubili di bario, la presenza dell'acido solforico aggiunto ai vini ed agli aceti, dacchè si riscontrano in questi liquidi, ed in proporzioni variabili, i *solfati di potassio* e *di calcio*, particolarmente se si tratti di vini ingessati. Furono quindi proposti metodi diversi di ricerca, ed i quali, a mio parere, non reggerebbero ad una sottile e sana critica: dappoichè gli uni peccano di soverchio empirismo, e non si presterebbero nei casi di minime quantità dell'acido esistente libero, gli altri sono lunghi, contorti e malagevoli a seguire, mentre tutti finirebbero col lasciare in una tal quale incertezza lo sperimentatore, chiamato a dare il proprio giudizio.

Non è qui luogo di prendere in disamina ogni singolo processo suggerito, e di esporre le ragioni che mi hanno condotto ad un'asserzione che forse potrebbe apparire azzardata o peggio: mi limito soltanto ad accennare il metodo consigliato come il più sicuro ed il più universalmente seguito ed il quale *fonda sulla solubilità dell'acido solforico libero, ed insolubilità dei solfati alcalini e terrosi nell'alcole concentrato.*

L'estratto sciropposo ottenuto per evaporazione a bagno maria di mezzo litro di vino o d'aceto, si agita con alcole: nel soluto alcolico si va in traccia dell'acido solforico libero.

Senza dire che per tale trattamento l'alcole, oltre all'acido solforico, si appropria *l'acqua* dell'estratto, subendo così una relativa diluzione che può essere causa d'asportazione di traccia di *solfati*, *o bisolfati* alcalini, l'alcole stesso si impadronisce di un certo numero dei costituenti del vino e dell'aceto di vino; la *materia colorante (enalina* ed *enocianina* dei vini rossi) *l'acido succinico*, il *glucoso*, la *glicerina*, ecc. e che « sempre nel caso di minime quantità d' acido solforico esistente tuttora libero nei liquidi da saggiare » influiscono in qualche modo a rendere incerte le reazioni di questo, e non permettono di dare un giudizio sicuro sulla sua presenza o no nei liquidi medesimi.

Inoltre sostanze che nelle volute condizioni reaggirebbero energicamente tra di loro, possono, com'è noto, mantenersi in contatto inalterate, quando o siano perfettamente *anidre*, o si trovino in istato di *estrema diluzione.*

L'acido solforico che s'impiega nelle industrie per la estrazione dell'acido tartarico può ben rimanere libero nei vini e negli aceti, in presenza del *cremore di tartaro* e del *tartrato di calcio*, che certi vini contengono, perchè allungato in sommo grado nell'acqua. Ma quando raggiunga per evaporazione di quei liquidi una data concentrazione, raggion vuole che *esso abbia a reagire cogli indicati componenti*, e *che*, in parte almeno, *venga salificato;* mentre non è fuori del probabile che altra porzione dell'acido contragga unione col *solfato neutro di potassio* per tramutarlo in *solfato acido*, sottraendosi così anche per questa via all' azione solvente dell' alcole: d' onde la possibilità d'un voto negativo riguardo alla presenza dell'acido solforico libero nei vini e negli aceti, quando in realtà esso vi esisteva tuttavia, sebbene per dosi non molto rilevanti. Infine: come condizione di occultamento nella indagine del detto acido, provocato dalla concentrazione, non vogliono essere dimenticati i fenomeni chimici che si stabiliscono tra questo ed i sovraccennati costituenti organici dei vini e degli aceti.

Insisto su questo punto perchè moltiplicate esperienze eseguite su vini ed aceti commerciali adulterati e sui liquidi stessi appositamente sofisticati per aggiunta di quantità variabili d'acido solforico, non solamente confermano quanto potrebbe essere considerato un puro concetto ipotetico; che cioè nella concentrazione di quei liquidi, laddove non abbondi l'acido solforico libero, quest'acido venga in tutto o per la massima parte neutralizzato, ma perchè può accadere che non curando le prefate condizioni d'occultamento dell'acido, com'è avvenibile quando si segua il processo ordinario di ricerca, e trattandosi di vini e di aceti in cui l'acido stesso tuttora libero sia molto scarso, nascano contestazioni tra periti esperti, sebbene vincolati per reciproca stima, e le quali abbiano per risultato finale di togliere alla verità di farsi strada.

Il rimpiazzare quindi l'indicato processo con altro che conduca a scoprire l'acido solforico libero nei vini e negli aceti, anche nelle sue minime quantità, senza dover ricorrere al calore; surrogare all'alcole un veicolo, capace di appropriarsi l'acido stesso, senza però impadronirsi, od almeno in proporzioni incalcolabili, degli altri componenti normali di detti liquidi, fu il compito, che da tempo mi sono prefisso, e del quale espongo i risultati.

Come sostanza atta ad assorbire l'acqua e chimicamente inerte verso i costituenti del vino e dell'aceto, addottai la *porcellana*, ridotta in polvere impalpabile, previamente fatta bollire con acido cloridrico alquanto diluito, poi lavata con acqua distillata, fino al punto che questa passando per filtrazione, non dia più segno di acidità alla carta azzurra di laccamuffa, e da ultimo disseccata su piano assorbente, riscaldata in capsula di platino a temperatura elevata.

Entro mortaio di vetro si fa un miscuglio intimo ed omogeneo della polvere di porcellana e del vino od aceto da saggiare, preso questo in proporzioni arbitrarie (10 a 20 a 100 cmc.) fino a che il prodotto si dissagreghi facilmente senza lasciare avvertire umidità alle dita. Trattandosi di vini rossi il miscuglio acquista un colore terreo: colore che risulterebbe verde-bluastro quando la porcellana non fosse stata in antecedenza lavata ad acido cloridrico; il che tornerebbe dannoso alla operazione.

Il miscuglio s'impasta con una quantità di etere od alcoole amilico sufficiente a renderlo scorrevole, e si projetta su filtro, raccogliendo tutto il liquido che scola. Sulla massa resa asciutta si sopraversa una nuova quantità di veicolo, operando in guisa che essa ne sia uniformemente compenetrata: il liquido che filtra torna utile il farlo passare più volte traverso la massa stessa: da ultimo si com-

prime questa colle dita al fine di spostare la maggior quantità possibile del solvente che la imbeve.

Ripetute prove fatte su vini ed aceti adulterati permisero di stabilire le proporzioni delle sostanze da impiegare: il miscuglio acquista la voluta secchezza unendo:

Vino od aceto	parti 10
Porcellana in polvere	» 80

La quantità di veicolo bastevole ad esaurire la detta mescolanza, non supera gli 80 cmc.

L'etere sorte scolorato affatto: e così pure l'alcoole amilico, che in qualche caso però, e più specialmente quando il miscuglio non risultò perfetto, feltra colorato lievemente in violaceo. Si direbbe quindi che tra la porcellana estremamente divisa e il principio rosso dei vini si stabilisca la stessa azione che ha luogo nella formazione delle lacche tra l'allumina e le materie organiche coloranti. L'alcoole etilico essendo un buon solvente dell'enolina e dell'enocianina, ecc., le asporta in parte dal miscuglio e passa tinto marcatamente in rosso violaceo.

Dei tre solventi l'etere, previamente dibbattuto con acqua ed idrato di magnesio e poscia filtrato, si presta assai meglio degli altri nella sperienza: con esso si riesce a segnalare ed a separare da 10 centimetri cubi di vino gr. 0,001 a 0,002 d'acido solforico. Il liquido etereo del trattamento del miscuglio si addiziona di 2 a 3 centimetri cubi d'acqua destinata a sciogliere quest'acido indi si fa svaporare l'etere quando però non torni utile ricuperarlo per distillazione. In generale se si tratta di vini od aceti di buona qualità, ma adulterati per aggiunta d'acido solforico, vengono a sornotare sul residuo acquoso dell'evaporazione dello sciolto etereo, alcune gocciolette d'una materia giallastra, d'aspetto oleoso, dovuta con ogni probabilità alle tracce di alcoli omologhi superiori all'etilico, che furono segnalati nei buoni vini, e di qualcuno di quei principii non bene determinati che concorrono a formarne il gusto e l'abboccato. È quindi necessario il feltrare per carta il residuo acquoso, perchè le reazioni dell'acido solforico in esso raccolto, abbiano a riescire nitide e sicure.

Sull'essenza di canapa

di L. VALENTE

Intorno al principio volatile della canapa si occupò per primo il Bohlig (1) il quale dalle sommità fiorite e dalle foglie della *Cannabis indica* estrasse un'olio di colore giallo chiaro più leggero dell'acqua, ma si limitò a descriverne alcuni pochi caratteri fisici e qualche azione fisiologica.

Il Personne (2) distillando con acqua della *Cannabis indica* ottenne una sostanza oleosa composta da un idrocarburo liquido, cannabene, bollente tra 235 e 240°, al quale egli assegna la formola C_9H_{10}; e di un'altro idrocarburo solido che conteneva 84,02 di carbonio e 15,98 di idrogeno per cento.

Occupato da qualche tempo nello studio di alcune essenze, mi occorse di estrarre e studiare anche quella che esiste nella canapa comune di cui ora rendo noti i primi risultati delle mie esperienze.

Parecchi chilogrammi di foglie di canapa sufficientemente fresca furono sottoposti alla distillazione nel vapor d'acqua, l'olio volatile che passava, in parte si separava alla superficie di questa, la maggior quantità però vi rimaneva sciolta comunicando alle acque un aspetto lattiginoso. Agitai il tutto con etere, svaporato il quale, rimase un liquido giallognolo che fu disseccato sul cloruro di calcio e poscia distillato ripetutamente sul sodio. In tal modo giunsi ad ottenere un'olio bollente tra 256 e 258° con leggera scomposizione verso alla fine.

Questa essenza è perfettamente incolora e mobile; all'aria s'intorbida prontamente e finisce col resinificarsi, ha un odore aromatico gradevole che ricorda quello della pianta fresca. Si scioglie nell'alcool, nell'etere e nel cloroformio. Il bromo vi agisce energicamente dando luogo ad un composto cristallino che mi riservo di studiare in seguito.

Il suo peso specifico a 0°, paragonato a quello dell'acqua a 0°, è di 0,9299.

L'analisi elementare mi diede i risultati seguenti:

(1) Jahrb. p. Pharm. 3. 4 — Rep. 80. 308.
(2) J. Pharm. (3) XXXI — Watts dict. of Ch.

I. Gr. 0,1903 di sostanza diedero gr. 0,6141 di anidride carbonica e gr. 0,2018 di acqua.

II. Gr. 0,2564 di sostanza diedero gr. 0,8267 di anidride carbonica e gr. 0,2737 di acqua.

III. Gr. 0,1437 di sostanza diedero gr. 0,4631 di anidride carbonica e gr. 0,1517 di acqua.

Il che corrisponde in cento:

	I	II	III	teoria per nC_5H_8
C =	88,00	87,93	87,89	88,24
H =	11,78	11,86	11,73	11,76
				100,00

Per la determinazione della densità di vapore impiegai il metodo ultimo del Meyer adoperando un bagno di paraffina scaldata a 300°. A quella temperatura però l'idrocarburo si scomponeva per cui non potei tener nessun calcolo dei risultati.

Nelle stesse condizioni avendo cercato di determinare la densità di vapore dell'essenza di Patchauli vi osservai un identico comportamento. Ne col metodo di Hofmann ebbi risultati più soddisfacenti.

Dal lavoro sopra le essenze del Gladstone (1) risulta che tutti gli idrocarburi la cui composizione centesimale corrisponde al rapporto nC_5H_8, aventi un punto d'ebollizione tra 249 e 260°, appartengono al secondo gruppo della di lui classificazione, e rispondono alla formola $C_{15}H_{24}$, per cui anche l'essenza di canapa, la quale bolle fra quei limiti, cioè 256-258°, sarà con ogni probabilità da annoverarsi fra quelle aventi la formola $C_{15}H_{24}$.

I miei risultati, come vedesi, non concordano con quelli del Personne, sia perchè io non ottenni alcun composto solido, sia perchè l'idrocarburo liquido da me estratto ha il punto di ebollizione e la composizione centesimale molto diversa da quelli avuti dal citato esperimentatore. Queste differenze però potranno farsi dipendere dalla esistenza di diverse varietà di canapa, dipendenti dalle regioni nelle quali viene coltivata questa pianta. Infatti per lo addietro i botanici distinguevano due specie di canapa vale a dire: la *cannabis sativa* e la *cannabis indica;* mentre ora si ritiene che queste varietà appartengano alla medesima specie.

(1) Jour. of Ch. Soc. Vol. XVII e XXV.

La canapa che ha servito per le mie esperienze era quella comune e proveniva dal veneto.

Come sarò in possesso di nuova quantità di essenza non mancherò di continuarne lo studio.

Roma, Istituto Chimico 1880.

Sintesi dell'acido ossifenilcinnamico;

del Dr. A. OGLIALORO.

Ho già dimostrato con le mie precedenti pubblicazioni (1) che scaldando convenientemente il sale di sodio dell' acido fenilacetico con anidride acetica ed aldeide benzoica, salicilica od anisica si formano rispettivamente gli acidi fenilcinnamico, acetilfenilortocumarico e paraossimetilfenilcinnamico, e tutto induce ad ammettere che in modo simile debbano potersi preparare nuovi composti impiegando altre aldeidi della serie aromatica (2). Per questa prima parte adunque le mie previsioni si sono pienamente avverate; mi importava dimostrare, per generalizzare sempre più e venire alla conclusione che l'aldeide acetica agisce semplicemente come disidratante, che invece dell'acido alfatoluico può impiegarsi il sale di sodio di altri acidi.

Già una prima esperienza in questo senso era stata da me pubblicata (3). L'aldeide benzoica, sempre in presenza dell'anidride acetica, non reagisce con l' acido paratoluico, donde io ne dedussi la conseguenza, del resto prevedibile, che perchè la reazione potesse avvenire era necessario che l'acido da impiegare contenesse il gruppo $x--CH_2--COOH$. E la esperienza ha confermato ciò completamente, dappoichè sostituendo all' acido alfatoluico, $C_6H_5--CH_2--COOH$, il fenolglicolico, $C_6H_5O--CH_2--COOH$, io sono riuscito ad ottenere un nuovo acido, che chiamo *ossifenilcinnamico*, corrispondente agli acidi cinnamico e fenilcinnamico.

L'acido fenolglicolico impiegato in queste mie esperienze è stato

(1) Gazzetta Chim. Ital. VIII, 429; IX, 428, 533.

(2) Io ho già in corso alcune esperienze che confermano ciò pienamente; fin da ora posso aggiungere che la reazione va egualmente bene con l'aldeide paraossibenzoica, come pubblicherò fra breve.

(3) Gazz. Chim. Ital. t. IX, p. 537.

preparato col metodo del Giorosa (1), cioè con l'acido monocloroacetico, il fenol e la soluzione di soda, e fu trasformato in sale di sodio ancora grezzo, val quanto dire senza averlo precedentemente cristallizzato (2). Le quantità che ho posto a reagire furono di gr. 100 di fenolglicolato sodico disseccato a 120°, grammi 80 di aldeide benzoica e grammi 280 di anidride acetica, scaldando, al solito, il tutto in apparecchio a ricadere ed a bagno di olio per otto ore alla temperatura di 150-160°. Questa volta, dopo il raffreddamento, la sostanza si presenta densa, ma liquida e di un rosso cupo, mentre in tutte le mie precedenti esperienze, nelle quali per sale ho impiegato l'alfatoluato, si è sempre ottenuta una massa cristallina poco colorata. Diluendo con acqua e scaldando un poco per decomporre tutta l'anidride acetica, si separò una massa pastosa, che raccolta prima sopra un filtro e lavata bene, venne poi trattata con soluzione di carbonato sodico, nella quale si sciolse in gran parte, separandosi nello stesso tempo un poco di sostanza liquida insolubile nella soluzione alcalina. Questa piccola quantità di sostanza liquida fu eliminata agitando il tutto per tre volte con etere, e fu facile constatare che era dell'aldeide benzoica restata inalterata. La soluzione acquosa già trattata con etere, di colore giallastro, si trattò con acido cloridrico, il quale fa separare una sostanza solida e quasi bianca, che dopo essere stata ben lavata si trattò parecchie volte con acqua bollente, finchè questa non ne sciolse quasi più. Con questo trattamento io sono riuscito a separare molto bene la sostanza in due porzioni ben distinte: l'una solubile nell'acqua calda, dalla quale cristallizza pel raffreddamento in magnifici prismi bianchi fusibili attorno a 131-133°, e che sembra quindi acido cinnamico; l'altra, restata indisciolta dopo varî trattamenti con acqua, e che è il nuovo acido ossifenilcinnamico (3).

Sembra adunque che contemporaneamente al nuovo acido ossifenilcinnamico si sia formato pure dell'acido cinnamico, la qual cosa sarebbe molto importante; però è da osservare che io non sono proprio sicuro che questa volta nella trasformazione dell'acido fenolglicolico in sale di sodio per mezzo del carbonato corrispondente

(1) Gazz. Chim. Ital. t. IX, p. 471.

(2) Ottenuto l'acido, scomponendo la soluzione del suo sale sodico con HCl, si raccolse sopra un filtro, si lavò parecchie volte con acqua, si compresse tra carta e finalmente si trasformò in sale di sodio per mezzo del carbonato di questo metallo.

(3) Da tutte le acque madri riunite ed agitate con etere ho potuto riottenere un poco di acido fenolglicolico inalterato.

non si sia impiegato un eccesso di quest'ultimo, il quale, in seguito, reagendo con l'anidride acetica abbia generato dell'acetato, al quale potrebbe essere dovuta la formazione dell'acido cinnamico. È appunto per questo che io pel momento non attribuisco grande importanza alla cennata formazione dell'acido cinnamico e mi riserbo di esaminare meglio la cosa quando avrò ripetuto la esperienza con del fenolglicolato sodico assolutamente puro, ciò che avrei già fatto se le condizioni speciali del mio laboratorio me lo avessero permesso.

Acido ossifenilcinnamico. — La porzione di prodotto che resta indisciolta, come ho già accennato, dopo vari trattamenti con acqua bollente per eliminare l'acido fusibile a 131-133°, si scioglie discretamente bene in un miscuglio a volumi eguali di acqua ed alcool caldo, e pel raffreddamento ne cristallizza in belli prismetti colorati in giallastro. Altri cristalli della stessa sostanza si ottengono dalle acque alcooliche madri se si elimina l'alcool.

Gli uni e gli altri furono fatti bollire, onde decolorarli, poche ore in soluzione alcoolica con carbone animale. Filtrando la soluzione ancora calda, immediatamente, o dopo qualche tempo a seconda della concentrazione, si depositano dei magnifici prismi splendenti, perfettamente incolori, e spesso assai grossi Questi cristalli analizzati hanno dato risultati che conducono alla formola $C_{15}H_{12}O_3$ che, come vedremo, è quella dell'acido ossifenilcinnamico.

I. Gr. 0,47 di sostanza fornirono gr. 1,295 di anidride carbonica e gr. 0,217 di acqua;

II. gr. 0,346 di sostanza diedero gr. 0,949 di anidride carbonica e gr. 0,157 di acqua;

III. gr. 0,343 di sale di argento scaldati con ossido di rame e poi in una corrente di ossigeno hanno dato gr. 0,647 di anidride carbonica e gr. 0,1 di acqua;

IV. gr. 0,456 di sale di argento, ma di un'altra preparazione, scaldati egualmente con ossido di rame e poi con ossigeno, fornirono gr. 0,860 di anidride carbonica e gr. 0,146 di acqua;

V. gr. 0,734 del sale di cui fu fatta l'analisi III scaldati ànno lasciato un residuo di gr. 0,228 di argento;

VI. gr. 0,138 di sale (si è preparato precipitandolo frazionatamente e quest'analisi è stata fatta con la prima porzione) dopo calcinazione lasciarono gr. 0,043 di argento.

Donde calcolando in cento parti si ha per l'acido:

	I	II
Carbonio	75,12	74,80
Idrogeno	5,13	5,04

e pel sale di argento:

	III	IV	V	VI
Carbonio	51,44	51,43	—	—
Idrogeno	3,23	3,55	—	—
Argento	—	—	31,06	31,15 (1)

Per la formola $C_{15}H_{12}O_3$ si calcola:

Carbonio 75 %
Idrogeno 5

e per quella del sale di argento $C_{15}H_{11}O_3Ag$:

Carbonio 51,87
Idrogeno 3,17
Argento 31,12.

L'acido ossifenilcinamico è, come si disse, pochissimo solubile nell'acqua, si scioglie bene però nel miscuglio di acqua ed alcool, ed assai meglio in quest'ultimo solo, specialmente a caldo. Dall'alcool cristallizza in bellissimi prismi trasparenti ed incolori, spesso molto grossi e ben definiti se ottenuti per lento svaporamento di una soluzione satura a freddo. Si fonde a 179-180°. Il suo sale di argento, preparato trattando con soluzione di nitrato di argento la soluzione del sale ammonico, si precipita in forma di polvere cristallina bianca, un poco solubile nell'acqua calda, dalla quale pel raffreddamento si deposita in prismetti, e resiste discretamente bene all'azione dell'aria e della luce.

Se l'acido ossifenilcinnamico si scalda con acqua di barite in gran parte si resinifica, e lo stesso fatto avviene se neutralizzato

(1) È bene si sappia che in Laboratorio io non ho che una sola bilancia sensibile al milligrammo ed ora in cattivissimo stato, e che mi manca una macchina pneumatica e fin'anco un lambicco per l'acqua stillata.

l'acido con la barite ed eliminato lo eccesso di quest'ultima si svapora la soluzione anche a b. m.: si forma una sostanza bianca ed amorfa mentre si deposita del carbonato baritico. Purtuttavia io sono riuscito ad ottenere l' ossifenilcinnàmato baritico in grossi cristalli perfettamente trasparenti e bellissimi, lasciando per molti giorni la sua soluzione sotto una campana in presenza della calce viva.

La formazione dell'acido ossifenilcinnamico deve rappresentarsi con l'equazione seguente :

$$\begin{array}{l} HC{=}[O{+}H_2]{=}C{-}COOH - H_2O = HC = C{-}COOH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\quad | \\ \quad C_6H_5 \qquad\quad OC_6H_5 \qquad\qquad\qquad C_6H_5 \quad OC_6H_5 \end{array}$$

analogamente a quanto si è stabilito per l'acido fenilcinnamico.

Io non ripeterò le considerazioni già altre volte fatte ; credo le mie sperienze di un certo interesse, specialmente pel gran numero di nuovi composti che permettono di preparare. Per parte mia se i mezzi non mi faranno difetto ed avrò la fortuna, come spero, di poter lavorare, mi affretterò a fare agire le altre aldeidi sull'acido fenolglicolico allo scopo di preparare gli acidi corrispondenti a quelli ottenuti con l'acido alfatoluico, e studierò il modo di comportarsi di altri acidi, sia che contengano o no il gruppo $x{-}CH_2{-}COOH$. Aggiungo a questo proposito che ho già fatto agire l'aldeide benzoica in presenza dell'anidride acetica sull' acido idrocinnamico.

Laboratorio di Chimica della R. Università di Messina, agosto 1880.

Sulla ricerca e dosamento del solfuro di carbonio

nota di L. MACAGNO

Per un buon indirizzo nei lavori di iniezione del solfuro di carbonio nel terreno contro la fillossera nei varii climi e nei varii terreni, di cui esempi così svariati presenta l'Italia, si rendono necessarie ricerche esatte sulla diffusione del vapore di questo anti-

settico nel suolo (1), e quindi sorge il bisogno di un metodo preciso e pratico di ricerca.

Oltre ciò il grande sviluppo che va prendendo la fabbricazione in grande di questo prodotto, per i bisogni sempre crescenti dell'industria e dell'agricoltura, ci porterà necessariamente incontro a sofisticazioni che facilmente si possono operare in un liquido detto, come il solfuro di carbonio, di odore così potente, mescolandovi qualche altro liquido di analoghe proprietà fisiche. Ed anche per questo è opportuno il cominciare ad occuparsi del modo con cui svelare e dosare questo composto.

Una reazione molto sensibile è quella che il solfuro di carbonio produce in contatto della trietilfosfina. I due liquidi si uniscono molecola a molecola producendo una sostanza cristallizzata in aghi rossi, come dalla reazione seguente:

$$Ph(C_2H_5)_3 + CS_2 = CS_2.Ph(C_2H_5)_3$$

Si adopera questo reagente sciolto nell'etere; può svelare quantità minime di vapore di solfuro ed in pochi minuti, ma è un liquido abbastanza alterabile e pericoloso per poterlo maneggiare in campagna, oltre ciò esso non può fornire con facilità dati quantitativi.

Altro metodo seguito da Marion e da Gastine in Francia è quello che consiste nel mettere a contatto il solfuro di carbonio con una soluzione alcoolica di potassa. Formasi allora un composto speciale contenente dell'etilo e chiamato *xantato potassico.*

$$CS_2 + C_2H_5KO = CS_2.C_2H_5KO$$

Se si tratta di cercare il solfuro di carbonio nel terreno basta con opportuno apparecchio estrarre l'aria dal terreno stesso essicarla e farla passare attraverso la suddetta soluzione alcoolica. Allora neutralizzando con acido acetico allungato (1 parte d'acido e 4 d'acqua) ed aggiungendo qualche goccia di soluzione di solfato di rame formasi immediatamente un precipitato giallo di xantato di rame ed in grande abbondanza per quantità minime di solfuro.

La reazione è sensibilissima a quanto mi risulta dalla pratica fattane fin qui; però essendo importante di potere in alcuni casi non solo svelare la presenza del solfuro di carbonio ma il determi-

(1) Simili ricerche sono in corso attualmente nei terreni fillosserati di Riesi.

narne la quantità, ho cercato di fissare la relazione che passa fra lo xantato di rame che si ottiene e la quantità di solfuro che lo ha prodotto.

Per poter adoperare quantità minime di solfuro di carbonio ne ho sciolti gr. 12,65 in 250 centimetri cubi di alcool assoluto, cosicchè un centimetro cubo di questa miscela viene a contenere gr. 0,05 di detto solfuro. In quattro saggi distinti ho aggiunto alla soluzione alcoolica di potassa, presa in quantità sufficiente, 2 centimetri cubi di detta soluzione cioè gr. 0,10 di solfuro di carbonio. Fatte le opportune operazioni, precipitai l'acido xantico formatosi con solfato di rame ed i quattro precipitati gialli essiccati, ossidati con acido nitrico, e pesati dopo calcinazione conveniente, diedero i seguenti pesi d'ossido di rame (CuO):

primo saggio	= gr.	0,0526
secondo saggio	= »	0,0520
terzo saggio	= »	0,0516
quarto saggio	= »	0,0512
Risultato medio	gr.	0,0518

Sarebbero quindi gr. 0,0518 d'ossido di rame corrispondenti a gr. 0,10 di solfuro di carbonio, ed avendo cercato se questi due numeri stanno fra loro come gli equivalenti ho trovato:

$$0,10 : 0,0518 = 76 : 39,36$$

dove 76 è il doppio dell'equivalente del solfuro di carbonio e 39,36 è un numero assai prossimo all'equivalente dell'ossido di rame, cioè 39,70. Questo dimostra come ad un equivalente di rame ne corrispondano due di solfuro.

Però la lungaggine e la difficoltà che presenta questo processo specialmente per raccogliere e lavare il precipitato che è poco pesante ed anche leggermente solubile, mi hanno indotto a tentare un metodo volumetrico.

Preparai una soluzione decinormale di solfato di rame (1) onde precipitare l'acido xantico e dedurre dalla quantità impiegata il sol-

(1) Questa contiene gr. 12,47 per litro di solfato di rame cristallizzato polverizzato ed asciugato fra carta bibula.

furo di carbonio corrispondente. Per trovare il punto di fermata, perchè lo xantato di rame non si precipita immediatamente sul fondo del vaso lasciando limpido il liquido, ebbi ottimo risultato col ferrocianuro di potassio in soluzione.

Se sopra una lastra bianca di porcellana si tocca una goccia di ferrocianuro con una verghetta bagnata nel liquido alcoolico neutralizzato con acido acetico e contenente xantato potassico, formasi un precipitato bianco caseoso che si agglomera come gelatina. Ma quando dopo avere aggiunta la soluzione di solfato di rame poco a poco per precipitare l'acido xantico il sale di rame risulta in lieve eccesso, la verghetta bagnata nel liquido e portata a contatto col ferrocianuro dà immediatamente il noto precipitato rosso bruno visibilissimo.

Questo sistema sensibile assai, permette di giudicare coll'approssimazione di meno d'un decimo di cc. la quantità di solfato di rame necessaria.

Ecco ora i risultati di un saggio pratico.

In otto bicchieri contenenti soluzione alcoolica di potassa ho introdotto gr. 0,10 per ciascuno di solfuro di carbonio come nel caso precedente. Neutralizzati i liquidi con acido acetico li portai sotto la buretta caricata di soluzione decima di rame; i centimetri cubi impiegati in ogni singolo saggio sono qui appresso notati, ed a fianco di ciascuno ho indicato la quantità di solfato di rame impiegata effettivamente, nonchè quella risultante dal calcolo per 76 di solfuro:

	Cent.cub.per 0,10 di solfuro di carbonio	Solfato di rame corrispondente	Solfato di rame per 76 di solfuro
1° saggio	13,3	0,1658	126,4
2° »	13,2	0,1646	125,1
3° »	13,1	0,1633	124,1
4° »	13,2	0,1646	125,1
5° »	13,1	0,1633	124,1
6° »	13,0	0,1621	123,2
7° »	13,2	0,1646	125,1
8° »	13,1	0,1633	124,1
Media	13,15		124,65

Cosicchè cc. 13,15 della soluzione titolata corrispondono a gr. 0,10 di solfuro di carbonio. Osserviamo anche quì, come prova della sensibilità del processo, che a 2 equivalenti, ossia 76, di solfuro di carbonio corrisponde 124,65 di solfato di rame, numero di pochissimo differente da 124,70, equivalente di quest' ultimo corpo considerato al suo stato cristallino con 5 equivalenti d'acqua, quale appunto fu adoperato per fare la soluzione decinormale (1).

Da ciò si deduce che, meglio ancora del metodo a pesata, serve quest'ultimo a volume, e che un centimetro cubo della soluzione decinormale di solfato di rame corrisponde a gr. 0,0076 di solfuro di carbonio.

Parmi che con questo sistema non solo si possa aver dati precisi circa il modo di comportarsi del vapore di solfuro di carbonio nel terreno, ma che in caso di sofisticazione di questo prodotto, con altri liquidi non facili a svelare con altro mezzo, si possa rapidamente riconoscere la frode.

Laboratorio della R. Stazione Agraria di Palermo. Agosto 1880.

Acido tartronico dalla glicerina per ossidazione col permanganato potassico;

nota preliminare di G. CAMPANI e D. BIZZARRI.

L'acido tartronico come prodotto di ossidazione della glicerina era stato segnalato da Sadtler (2) che l'ottenne trattando la glicerina con acido azotico, in condizioni poco dissimili da quelle con le quali Debus (3) aveva ottenuto con lo stesso agente l'acido glice-

(1) La formola dello xantato di rame non è stata determinata, però questi fatti dimostrano che a costituirlo è necessaria una doppia molecola di acido xantico, appunto come succede per l'analogo sale di bario, di mercurio, di piombo le cui formole sono conosciute.

Devesi però notare che al momento in cui comincia la reazione lo xantato di rame è bruno, poi diviene subito d'un bel giallo dorato.

(2) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Achter Jahrgang. 1875, pag. 1456.

(3) Annales de Chimie et de Physique. 3ª Serie. Tomo LIII.

rico: però la quantità di acido tartronico conseguita rappresenta solo la decima parte del sale di calcio proveniente dai singoli trattamenti: tantochè Sadtler ritiene che l'acido prodottosi si trasformi ulteriormente in acido ossalico.

Preso di mira questo subietto, abbiamo voluto cimentare la glicerina con il permangato di potassio, che ognuno sa essere un ossidante la di cui energia può variare sotto le diverse condizioni nelle quali si adopra, all'oggetto di constatare se con esso si fosse potuto ottenere più copiosamente questo acido tartronico. Nel corso di molti tentativi fatti variando le condizioni di masse, di diluzione, di temperatura, ecc. verificammo che nel maggior numero dei casi giungevasi ai prodotti ultimi di ossidazione, gli acidi carbonico ed ossalico, e talora a deboli tracce di acido tartronico: il processo che per ora ha meglio risposto a conseguire una quantità un poco più elevata di detto acido è stato il seguente.

Parti eguali di glicerina pura, della densità di 1,25, e di acqua stillata furono mescolate e quindi trattati con permanganato di potassio, in polvere, a piccole riprese, curando che la temperatura del misto non si elevasse che di 5, o 6 gradi al di sopra dell'ambiente, ed aggiungendo di quando in quando acqua: frequentemente filtravasi e fu arrestata la operazione quando era stata adoperata una quantità di permanganato eguale alla metà in peso della glicerina. Fu concentrata nel vuoto la massa liquida a reazione alcalina, dipoi fu trattata con acido acetico fino a cessazione di effervescenza e poscia venne precipitata con acetato neutro di piombo in lieve eccesso; raccolto il precipitato sul filtro è stato lavato con acqua fredda, stemperato in acqua stillata e decomposto con una corrente di idrogeno solforato. Il liquido, separato per filtrazione, evaporato prima a una temperatura non superiore ai + 40° e quindi nel vuoto, lasciò un residuo bianco-giallastro, non completamente solubile in alcole assoluto. La soluzione alcolica conseguita, previa filtrazione, fu evaporata a secco nel vuoto poi ripresa con acqua e trattata con cloruro di bario *appena* in eccesso; separato così l'ossalato di bario formatosi, il liquido evaporato a secco nel vuoto fu ripreso di nuovo con alcole assoluto, e questa ultima soluzione, dopo filtrata, venne abbandonata ad evaporazione spontanea.

Il residuo della evaporazione constava di lunghi e magnifici prismi incolori, ma lievemente colorati quelli presso il bordo della cassula, voluminosi, trasparenti alcuni, altri opachi forse per essere caduti in efflorescenza: erano solubilissimi in acqua ed in alcool dando soluti a reazione acida; si fondevano a circa + 160° con scomposi-

zione. Il soluto di questi cristalli precipitava con nitrato mercuroso, con acetato di calcio formando un precipitato che si ridisciogliev a nella soluzione di cloruro ammonico, tranne una piccolissima porzione: non precipitava il cloruro di bario nè quello di calcio; non precipitava subito il clururo mercurico, ma dopo qualche ora un precipitato pesante si è manifestato in fondo del vaso.

La piccola quantita superstite agli assaggi di sopra e ad altra necessaria purificazione, non permetteva di farne l'analisi elementare: solo trasformammo l'acido in sale di bario per doppia decomposizione.

Gr. 0,082 di sale di bario hanno fornito gr.0,076 di $BaSO_4$, pari a gr. 0,0446 di Ba.

Ba %	calcolato per $C_3H_2BaO_5$	trovato
	53,72	54,39

Il punto di fusione e le proprietà lo distinguono nettamente dagli acidi mesossalico e glicolico, ai quali potrebbe avvicinarsi per il contennto di bario.

Abbiamo intenzione di continuare le nostre ricerche per rinvenire condizioni favorevoli ad una maggior produzione dell'acido tartronico, e per studiarne le proprietà oltre quanto è stato fatto fin quì.

Siena, Laboratorio Chimico della R. Università. Agosto 1880.

Sull'acetil-α-naftol:

Nota di GABRIELE TASSINARI.

Avendo dovuto preparare dell'acetil-α naftol, ho trovato che esso è solido e cristallino contrariamente a quanto afferma il sig Schaeffer (Berl. Ber. Anno 2° p. 131).

La ragione del fatto sta forse in ciò che avendo io adoperato, nella preparazione dell'acetilderivato, anidride acetica ed acetato di sodio, invece di cloruro di acetile, ho potuto evitare la formazione di impurità che impediscono la cristallizzazione del preparato di Schaeffer.

Donde calcolando in cento parti si ha per l'acido:

	I	II
Carbonio	75,12	74,80
Idrogeno	5,13	5,04

e pel sale di argento:

	III	IV	V	VI
Carbonio	51,44	51,43	—	—
Idrogeno	3,23	3,55	—	—
Argento	—	—	31,06	31,15 (1)

Per la formola $C_{15}H_{12}O_3$ si calcola:

Carbonio 75 %
Idrogeno 5

e per quella del sale di argento $C_{15}H_{11}O_3Ag$:

Carbonio 51,87
Idrogeno 3,17
Argento 31,12.

L'acido ossifenilcinamico è, come si disse, pochissimo solubile nell'acqua, si scioglie bene però nel miscuglio di acqua ed alcool, ed assai meglio in quest'ultimo solo, specialmente a caldo. Dall'alcool cristallizza in bellissimi prismi trasparenti ed incolori, spesso molto grossi e ben definiti se ottenuti per lento svaporamento di una soluzione satura a freddo. Si fonde a 179-180°. Il suo sale di argento, preparato trattando con soluzione di nitrato di argento la soluzione del sale ammonico, si precipita in forma di polvere cristallina bianca, un poco solubile nell'acqua calda, dalla quale pel raffreddamento si deposita in prismetti, e resiste discretamente bene all'azione dell'aria e della luce.

Se l'acido ossifenilcinnamico si scalda con acqua di barite in gran parte si resinifica, e lo stesso fatto avviene se neutralizzato

(1) È bene si sappia che in Laboratorio io non ho che una sola bilancia sensibile al milligrammo ed ora in cattivissimo stato, e che mi manca una macchina pneumatica e fin'anco un lambicco per l'acqua stillata.

l'acido con la barite ed eliminato lo eccesso di quest'ultima si svapora la soluzione anche a b. m.: si forma una sostanza bianca ed amorfa mentre si deposita del carbonato baritico. Purtuttavia io sono riuscito ad ottenere l' ossifenilcinnàmato baritico in grossi cristalli perfettamente trasparenti e bellissimi, lasciando per molti giorni la sua soluzione sotto una campana in presenza della calce viva.

La formazione dell'acido ossifenilcinnamico deve rappresentarsi con l'equazione seguente :

$$\begin{array}{l} HC{=}[O{+}H_2]{=}C{-}COOH - H_2O = HC = C{-}COOH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \quad C_6H_5 \qquad\quad OC_6H_5 \qquad\qquad\quad C_6H_5 \quad OC_6H_5 \end{array}$$

analogamente a quanto si è stabilito per l'acido fenilcinnamico.

Io non ripeterò le considerazioni già altre volte fatte ; credo le mie sperienze di un certo interesse, specialmente pel gran numero di nuovi composti che permettono di preparare. Per parte mia se i mezzi non mi faranno difetto ed avrò la fortuna, come spero, di poter lavorare, mi affretterò a fare agire le altre aldeidi sull'acido fenolglicolico allo scopo di preparare gli acidi corrispondenti a quelli ottenuti con l'acido alfatoluico, e studierò il modo di comportarsi di altri acidi , sia che contengano o no il gruppo $x{-}CH_2{-}COOH$. Aggiungo a questo proposito che ho già fatto agire l'aldeide benzoica in presenza dell'anidride acetica sull' acido idrocinnamico.

Laboratorio di Chimica della R. Università di Messina, agosto 1880.

Sulla ricerca e dosamento del solfuro di carbonio

nota di I. MACAGNO

Per un buon indirizzo nei lavori di iniezione del solfuro di carbonio nel terreno contro la fillossera nei varii climi e nei varii terreni, di cui esempi così svariati presenta l'Italia, si rendono necessarie ricerche esatte sulla diffusione del vapore di questo anti-

settico nel suolo (1), e quindi sorge il bisogno di un metodo preciso e pratico di ricerca.

Oltre ciò il grande sviluppo che va prendendo la fabbricazione in grande di questo prodotto, per i bisogni sempre crescenti dell'industria e dell'agricoltura, ci porterà necessariamente incontro a sofisticazioni che facilmente si possono operare in un liquido detto, come il solfuro di carbonio, di odore così potente, mescolandovi qualche altro liquido di analoghe proprietà fisiche. Ed anche per questo è opportuno il cominciare ad occuparsi del modo con cui svelare e dosare questo composto.

Una reazione molto sensibile è quella che il solfuro di carbonio produce in contatto della trietilfosfina. I due liquidi si uniscono molecola a molecola producendo una sostanza cristallizzata in aghi rossi, come dalla reazione seguente:

$$Ph(C_2H_5)_3 + CS_2 = CS_2.Ph(C_2H_5)_3$$

Si adopera questo reagente sciolto nell'etere; può svelare quantità minime di vapore di solfuro ed in pochi minuti, ma è un liquido abbastanza alterabile e pericoloso per poterlo maneggiare in campagna, oltre ciò esso non può fornire con facilità dati quantitativi.

Altro metodo seguito da Marion e da Gastine in Francia è quello che consiste nel mettere a contatto il solfuro di carbonio con una soluzione alcoolica di potassa. Formasi allora un composto speciale contenente dell'etilo e chiamato *xantato potassico.*

$$CS_2 + C_2H_5KO = CS_2.C_2H_5KO$$

Se si tratta di cercare il solfuro di carbonio nel terreno basta con opportuno apparecchio estrarre l'aria dal terreno stesso essicarla e farla passare attraverso la suddetta soluzione alcoolica. Allora neutralizzando con acido acetico allungato (1 parte d'acido e 4 d'acqua) ed aggiungendo qualche goccia di soluzione di solfato di rame formasi immediatamente un precipitato giallo di xantato di rame ed in grande abbondanza per quantità minime di solfuro.

La reazione è sensibilissima a quanto mi risulta dalla pratica fattane fin qui; però essendo importante di potere in alcuni casi non solo svelare la presenza del solfuro di carbonio ma il determi-

(1) Simili ricerche sono in corso attualmente nei terreni fillosserati di Riesi.

narne la quantità, ho cercato di fissare la relazione che passa fra lo xantato di rame che si ottiene e la quantità di solfuro che lo ha prodotto.

Per poter adoperare quantità minime di solfuro di carbonio ne ho sciolti gr. 12,63 in 250 centimetri cubi di alcool assoluto, cosicchè un centimetro cubo di questa miscela viene a contenere gr. 0,05 di detto solfuro. In quattro saggi distinti ho aggiunto alla soluzione alcoolica di potassa, presa in quantità sufficiente, 2 centimetri cubi di detta soluzione cioè gr. 0,10 di solfuro di carbonio. Fatte le opportune operazioni, precipitai l'acido xantico formatosi con solfato di rame ed i quattro precipitati gialli essiccati, ossidati con acido nitrico, e pesati dopo calcinazione conveniente, diedero i seguenti pesi d'ossido di rame (CuO):

primo saggio	=	gr. 0,0526
secondo saggio	=	» 0,0520
terzo saggio	=	» 0,0516
quarto saggio	=	» 0,0512
Risultato medio		gr. 0,0518

Sarebbero quindi gr. 0,0518 d'ossido di rame corrispondenti a gr. 0,10 di solfuro di carbonio, ed avendo cercato se questi due numeri stanno fra loro come gli equivalenti ho trovato:

$$0,10 : 0,0518 = 76 : 39,36$$

dove 76 è il doppio dell'equivalente del solfuro di carbonio e 39,36 è un numero assai prossimo all'equivalente dell'ossido di rame, cioè 39,70. Questo dimostra come ad un equivalente di rame ne corrispondano due di solfuro.

Però la lungaggine e la difficoltà che presenta questo processo specialmente per raccogliere e lavare il precipitato che è poco pesante ed anche leggermente solubile, mi hanno indotto a tentare un metodo volumetrico.

Preparai una soluzione decinormale di solfato di rame (1) onde precipitare l'acido xantico e dedurre dalla quantità impiegata il sol-

(1) Questa contiene gr. 12,47 per litro di solfato di rame cristallizzato polverizzato ed asciugato fra carta bibula.

furo di carbonio corrispondente. Per trovare il punto di fermata, perchè lo xantato di rame non si precipita immediatamente sul fondo del vaso lasciando limpido il liquido, ebbi ottimo risultato col ferrocianuro di potassio in soluzione.

Se sopra una lastra bianca di porcellana si tocca una goccia di ferrocianuro con una verghetta bagnata nel liquido alcoolico neutralizzato con acido acetico e contenente xantato potassico, formasi un precipitato bianco caseoso che si agglomera come gelatina. Ma quando dopo avere aggiunta la soluzione di solfato di rame poco a poco per precipitare l'acido xantico il sale di rame risulta in lieve eccesso, la verghetta bagnata nel liquido e portata a contatto col ferrocianuro dà immediatamente il noto precipitato rosso bruno visibilissimo.

Questo sistema sensibile assai, permette di giudicare coll'approssimazione di meno d'un decimo di cc. la quantità di solfato di rame necessaria.

Ecco ora i risultati di un saggio pratico.

In otto bicchieri contenenti soluzione alcoolica di potassa ho introdotto gr. 0,10 per ciascuno di solfuro di carbonio come nel caso precedente. Neutralizzati i liquidi con acido acetico li portai sotto la buretta caricata di soluzione decima di rame; i centimetri cubi impiegati in ogni singolo saggio sono quì appresso notati, ed a fianco di ciascuno ho indicato la quantità di solfato di rame impiegata effettivamente, nonchè quella risultante dal calcolo per 76 di solfuro:

	Cent.cub.per 0,10 di solfuro di carbonio	Solfato di rame corrispondente	Solfato di rame per 76 di solfuro
1° saggio	13,3	0,1658	126,4
2° »	13,2	0,1646	125,1
3° »	13,1	0,1633	124,1
4° »	13,2	0,1646	125,1
5° »	13,1	0,1633	124,1
6° »	13,0	0,1621	123,2
7° »	13,2	0,1646	125,1
8° »	13,1	0,1633	124,1
Media	13,15		124,65

Cosicchè cc. 13,15 della soluzione titolata corrispondono a gr. 0,10 di solfuro di carbonio. Osserviamo anche quì, come prova della sensibilità del processo, che a 2 equivalenti, ossia 76, di solfuro di carbonio corrisponde 124,65 di solfato di rame, numero di pochissimo differente da 124,70, equivalente di quest' ultimo corpo considerato al suo stato cristallino con 5 equivalenti d'acqua, quale appunto fu adoperato per fare la soluzione decinormale (1).

Da ciò si deduce che, meglio ancora del metodo a pesata, serve quest'ultimo a volume, e che un centimetro cubo della soluzione decinormale di solfato di rame corrisponde a gr. 0,0076 di solfuro di carbonio.

Parmi che con questo sistema non solo si possa aver dati precisi circa il modo di comportarsi del vapore di solfuro di carbonio nel terreno, ma che in caso di sofisticazione di questo prodotto, con altri liquidi non facili a svelare con altro mezzo, si possa rapidamente riconoscere la frode.

Laboratorio della R. Stazione Agraria di Palermo. Agosto 1880.

Acido tartronico dalla glicerina per ossidazione col permanganato potassico:

nota preliminare di G. CAMPANI e D. BIZZARRI.

L'acido tartronico come prodotto di ossidazione della glicerina era stato segnalato da Sadtler (2) che l'ottenne trattando la glicerina con acido azotico, in condizioni poco dissimili da quelle con le quali Debus (3) aveva ottenuto con lo stesso agente l' acido glice-

(1) La formola dello xantato di rame non è stata determinata, però questi fatti dimostrano che a costituirlo è necessaria una doppia molecola di acido xantico, appunto come succede per l' analogo sale di bario, di mercurio, di piombo le cui formole sono conosciute.

Devesi però notare che al momento in cui comincia la reazione lo xantato di rame è bruno, poi diviene subito d'un bel giallo dorato.

(2) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Achter Jahrgang. 1875, pag. 1456.

(3) Annales de Chimie et de Physique. 3ª Serie. Tomo LIII.

rico: però la quantità di acido tartronico conseguita rappresenta solo la decima parte del sale di calcio proveniente dai singoli trattamenti: tantochè Sadtler ritiene che l'acido prodottosi si trasformi ulteriormente in acido ossalico.

Preso di mira questo subietto, abbiamo voluto cimentare la glicerina con il permangato di potassio, che ognuno sa essere un ossidante la di cui energia può variare sotto le diverse condizioni nelle quali si adopra, all'oggetto di constatare se con esso si fosse potuto ottenere più copiosamente questo acido tartronico. Nel corso di molti tentativi fatti variando le condizioni di masse, di diluzione, di temperatura, ecc. verificammo che nel maggior numero dei casi giungevasi ai prodotti ultimi di ossidazione, gli acidi carbonico ed ossalico, e talora a deboli tracce di acido tartronico: il processo che per ora ha meglio risposto a conseguire una quantità un poco più elevata di detto acido è stato il seguente.

Parti eguali di glicerina pura, della densità di 1,25, e di acqua stillata furono mescolate e quindi trattati con permanganato di potassio, in polvere, a piccole riprese, curando che la temperatura del misto non si elevasse che di 5, o 6 gradi al di sopra dell'ambiente, ed aggiungendo di quando in quando acqua: frequentemente filtravasi e fu arrestata la operazione quando era stata adoperata una quantità di permanganato eguale alla metà in peso della glicerina. Fu concentrata nel vuoto la massa liquida a reazione alcalina, dipoi fu trattata con acido acetico fino a cessazione di effervescenza e poscia venne precipitata con acetato neutro di piombo in lieve eccesso; raccolto il precipitato sul filtro è stato lavato con acqua fredda, stemperato in acqua stillata e decomposto con una corrente di idrogeno solforato. Il liquido, separato per filtrazione, evaporato prima a una temperatura non superiore ai + 40° e quindi nel vuoto, lasciò un residuo bianco-giallastro, non completamente solubile in alcole assoluto. La soluzione alcolica conseguita, previa filtrazione, fu evaporata a secco nel vuoto poi ripresa con acqua e trattata con cloruro di bario *appena* in eccesso; separato così l'ossalato di bario formatosi, il liquido evaporato a secco nel vuoto fu ripreso di nuovo con alcole assoluto, e questa ultima soluzione, dopo filtrata, venne abbandonata ad evaporazione spontanea.

Il residuo della evaporazione constava di lunghi e magnifici prismi incolori, ma lievemente colorati quelli presso il bordo della cassula, voluminosi, trasparenti alcuni, altri opachi forse per essere caduti in efflorescenza: erano solubilissimi in acqua ed in alcool dando soluti a reazione acida; si fondevano a circa + 160° con scomposi-

zione. Il soluto di questi cristalli precipitava con nitrato mercuroso, con acetato di calcio formando un precipitato che si ridiscioglieva nella soluzione di cloruro ammonico, tranne una piccolissima porzione: non precipitava il cloruro di bario nè quello di calcio; non precipitava subito il clururo mercurico, ma dopo qualche ora un precipitato pesante si è manifestato in fondo del vaso.

La piccola quantita superstite agli assaggi di sopra e ad altra necessaria purificazione, non permetteva di farne l'analisi elementare: solo trasformammo l'acido in sale di bario per doppia decomposizione.

Gr. 0,082 di sale di bario hanno fornito gr.0,076 di $BaSO_4$, pari a gr. 0,0446 di Ba.

Ba %	calcolato per $C_3H_2BaO_5$	trovato
	53,72	54,39

Il punto di fusione e le proprietà lo distinguono nettamente dagli acidi mesossalico e glicolico, ai quali potrebbe avvicinarsi per il contennto di bario.

Abbiamo intenzione di continuare le nostre ricerche per rinvenire condizioni favorevoli ad una maggior produzione dell'acido tartronico, e per studiarne le proprietà oltre quanto è stato fatto fin quì.

Siena, Laboratorio Chimico della R. Università. Agosto 1880.

Sull'acetil-α-naftol:

Nota di GABRIELE TASSINARI.

Avendo dovuto preparare dell'acetil-α naftol, ho trovato che esso è solido e cristallino contrariamente a quanto afferma il sig. Schaeffer (Berl. Ber. Anno 2° p. 131).

La ragione del fatto sta forse in ciò che avendo io adoperato, nella preparazione dell'acetilderivato, anidride acetica ed acetato di sodio, invece di cloruro di acetile, ho potuto evitare la formazione di impurità che impediscono la cristallizzazione del preparato di Schaeffer.

Donde calcolando in cento parti si ha per l'acido:

	I	II
Carbonio	75,12	74,80
Idrogeno	5,18	5,04

e pel sale di argento:

	III	IV	V	VI
Carbonio	51,44	51,43	—	—
Idrogeno	3,23	3,55	—	—
Argento	—	—	31,06	31,15 (1)

Per la formola $C_{15}H_{12}O_3$ si calcola:

Carbonio 75 %
Idrogeno 5

e per quella del sale di argento $C_{15}H_{11}O_3Ag$:

Carbonio 51,87
Idrogeno 3,17
Argento 31,12.

L'acido ossifenilcinamico è, come si disse, pochissimo solubile nell'acqua, si scioglie bene però nel miscuglio di acqua ed alcool, ed assai meglio in quest'ultimo solo, specialmente a caldo. Dall'alcool cristallizza in bellissimi prismi trasparenti ed incolori, spesso molto grossi e ben definiti se ottenuti per lento svaporamento di una soluzione satura a freddo. Si fonde a 179-180°. Il suo sale di argento, preparato trattando con soluzione di nitrato di argento la soluzione del sale ammonico, si precipita in forma di polvere cristallina bianca, un poco solubile nell'acqua calda, dalla quale pel raffreddamento si deposita in prismetti, e resiste discretamente bene all'azione dell'aria e della luce.

Se l'acido ossifenilcinnamico si scalda con acqua di barite in gran parte si resinifica, e lo stesso fatto avviene se neutralizzato

(1) È bene si sappia che in Laboratorio io non ho che una sola bilancia sensibile al milligrammo ed ora in cattivissimo stato, e che mi manca una macchina pneumatica e fin'anco un lambicco per l'acqua stillata.

l'acido con la barite ed eliminato lo eccesso di quest'ultima si svapora la soluzione anche a b. m.: si forma una sostanza bianca ed amorfa mentre si deposita del carbonato baritico. Purtuttavia io sono riuscito ad ottenere l' ossifenilcinnàmato baritico in grossi cristalli perfettamente trasparenti e bellissimi, lasciando per molti giorni la sua soluzione sotto una campana in presenza della calce viva.

La formazione dell'acido ossifenilcinnamico deve rappresentarsi con l'equazione seguente :

$$\begin{array}{l} HC{=}[O{+}H_2]{=}C{-}COOH - H_2O = HC = C{-}COOH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\quad | \\ C_6H_5 \qquad\quad OC_6H_5 \qquad\qquad\qquad C_6H_5 \quad OC_6H_5 \end{array}$$

analogamente a quanto si è stabilito per l'acido fenilcinnamico.

Io non ripeterò le considerazioni già altre volte fatte ; credo le mie sperienze di un certo interesse, specialmente pel gran numero di nuovi composti che permettono di preparare. Per parte mia se i mezzi non mi faranno difetto ed avrò la fortuna, come spero, di poter lavorare, mi affretterò a fare agire le altre aldeidi sull'acido fenolglicolico allo scopo di preparare gli acidi corrispondenti a quelli ottenuti con l'acido alfatoluico, e studierò il modo di comportarsi di altri acidi, sia che contengano o no il gruppo $x{-}CH_2{-}COOH$. Aggiungo a questo proposito che ho già fatto agire l'aldeide benzoica in presenza dell'anidride acetica sull' acido idrocinnamico.

Laboratorio di Chimica della R. Università di Messina, agosto 1880.

Sulla ricerca e dosamento del solfuro di carbonio

nota di I. MACAGNO

Per un buon indirizzo nei lavori di iniezione del solfuro di carbonio nel terreno contro la fillossera nei varii climi e nei varii terreni, di cui esempi così svariati presenta l'Italia, si rendono necessarie ricerche esatte sulla diffusione del vapore di questo anti-

settico nel suolo (1), e quindi sorge il bisogno di un metodo preciso e pratico di ricerca.

Oltre ciò il grande sviluppo che va prendendo la fabbricazione in grande di questo prodotto, per i bisogni sempre crescenti dell'industria e dell' agricoltura, ci porterà necessariamente innanzi a sofisticazioni che facilmente si possono operare in un liquido detto, come il solfuro di carbonio, di odore così potente, mescolandovi qualche altro liquido di analoghe proprietà fisiche. Ed anche per questo è opportuno il cominciare ad occuparsi del modo con cui svelare e dosare questo composto.

Una reazione molto sensibile è quella che il solfuro di carbonio produce in contatto della trietilfosfina. I due liquidi si uniscono molecola a molecola producendo una sostanza cristallizzata in aghi rossi, come dalla reazione seguente:

$$Ph(C_2H_5)_3 + CS_2 = CS_2.Ph(C_2H_5)_3$$

Si adopera questo reagente sciolto nell'etere; può svelare quantità minime di vapore di solfuro ed in pochi minuti, ma è un liquido abbastanza alterabile e pericoloso per poterlo maneggiare in campagna, oltre ciò esso non può fornire con facilità dati quantitativi.

Altro metodo seguito da Marion e da Gastine in Francia è quello che consiste nel mettere a contatto il solfuro di carbonio con una soluzione alcoolica di potassa. Formasi allora un composto speciale contenente dell'etilo e chiamato *xantato potassico*.

$$CS_2 + C_2H_5KO = CS_2.C_2H_5KO$$

Se si tratta di cercare il solfuro di carbonio nel terreno basta con opportuno apparecchio estrarre l'aria dal terreno stesso essicarla e farla passare attraverso la suddetta soluzione alcoolica. Allora neutralizzando con acido acetico allungato (1 parte d'acido e 4 d'acqua) ed aggiungendo qualche goccia di soluzione di solfato di rame formasi immediatamente un precipitato giallo di xantato di rame ed in grande abbondanza per quantità minime di solfuro.

La reazione è sensibilissima a quanto mi risulta dalla pratica fattane fin qui; però essendo importante di potere in alcuni casi non solo svelare la presenza del solfuro di carbonio ma il determi-

(1) Simili ricerche sono in corso attualmente nei terreni fillosserati di Riesi.

narne la quantità, ho cercato di fissare la relazione che passa fra lo xantato di rame che si ottiene e la quantità di solfuro che lo ha prodotto.

Per poter adoperare quantità minime di solfuro di carbonio ne ho sciolti gr. 12,63 in 250 centimetri cubi di alcool assoluto, cosicchè un centimetro cubo di questa miscela viene a contenere gr. 0,05 di detto solfuro. In quattro saggi distinti ho aggiunto alla soluzione alcoolica di potassa, presa in quantità sufficiente, 2 centimetri cubi di detta soluzione cioè gr. 0,10 di solfuro di carbonio. Fatte le opportune operazioni, precipitai l'acido xantico formatosi con solfato di rame ed i quattro precipitati gialli essiccati, ossidati con acido nitrico, e pesati dopo calcinazione conveniente, diedero i seguenti pesi d'ossido di rame (CuO):

primo saggio	= gr.	0,0526
secondo saggio	= »	0,0520
terzo saggio	= »	0,0516
quarto saggio	= »	0,0512
Risultato medio.	gr.	0,0518

Sarebbero quindi gr. 0,0518 d'ossido di rame corrispondenti a gr. 0,10 di solfuro di carbonio, ed avendo cercato se questi due numeri stanno fra loro come gli equivalenti ho trovato:

$$0,10 : 0,0518 = 76 : 39,36$$

dove 76 è il doppio dell'equivalente del solfuro di carbonio e 39,36 è un numero assai prossimo all'equivalente dell'ossido di rame, cioè 39,70. Questo dimostra come ad un equivalente di rame ne corrispondano due di solfuro.

Però la lungaggine e la difficoltà che presenta questo processo specialmente per raccogliere e lavare il precipitato che è poco pesante ed anche leggermente solubile, mi hanno indotto a tentare un metodo volumetrico.

Preparai una soluzione decinormale di solfato di rame (1) onde precipitare l'acido xantico e dedurre dalla quantità impiegata il sol-

(1) Questa contiene gr. 12,47 per litro di solfato di rame cristallizzato polverizzato ed asciugato fra carta bibula.

furo di carbonio corrispondente. Per trovare il punto di fermata, perchè lo xantato di rame non si precipita immediatamente sul fondo del vaso lasciando limpido il liquido, ebbi ottimo risultato col ferrocianuro di potassio in soluzione.

Se sopra una lastra bianca di porcellana si tocca una goccia di ferrocianuro con una verghetta bagnata nel liquido alcoolico neutralizzato con acido acetico e contenente xantato potassico, formasi un precipitato bianco caseoso che si agglomera come gelatina. Ma quando dopo avere aggiunta la soluzione di solfato di rame poco a poco per precipitare l'acido xantico il sale di rame risulta in lieve eccesso, la verghetta bagnata nel liquido e portata a contatto col ferrocianuro dà immediatamente il noto precipitato rosso bruno visibilissimo.

Questo sistema sensibile assai, permette di giudicare coll'approssimazione di meno d'un decimo di cc. la quantità di solfato di rame necessaria.

Ecco ora i risultati di un saggio pratico.

In otto bicchieri contenenti soluzione alcoolica di potassa ho introdotto gr. 0,10 per ciascuno di solfuro di carbonio come nel caso precedente. Neutralizzati i liquidi con acido acetico li portai sotto la buretta caricata di soluzione decima di rame; i centimetri cubi impiegati in ogni singolo saggio sono qui appresso notati, ed a fianco di ciascuno ho indicato la quantità di solfato di rame impiegata effettivamente, nonchè quella risultante dal calcolo per 76 di solfuro:

	Cent.cub.per 0,10 di solfuro di carbonio	Solfato di rame corrispondente	Solfato di rame per 76 di solfuro
1° saggio	13,3	0,1658	126,4
2° »	13,2	0,1646	125,1
3° »	13,1	0,1633	124,1
4° »	13,2	0,1646	125,1
5° »	13,1	0,1633	124,1
6° »	13,0	0,1621	123,2
7° »	13,2	0,1646	125,1
8° »	13,1	0,1633	124,1
Media	13,15		124,65

Cosicchè cc. 13,15 della soluzione titolata corrispondono a gr. 0,10 di solfuro di carbonio. Osserviamo anche quì, come prova della sensibilità del processo, che a 2 equivalenti, ossia 76, di solfuro di carbonio corrisponde 124,65 di solfato di rame, numero di pochissimo differente da 124,70, equivalente di quest' ultimo corpo considerato al suo stato cristallino con 5 equivalenti d'acqua, quale appunto fu adoperato per fare la soluzione decinormale (1).

Da ciò si deduce che, meglio ancora del metodo a pesata, serve quest'ultimo a volume, e che un centimetro cubo della soluzione decinormale di solfato di rame corrisponde a gr. 0,0076 di solfuro di carbonio.

Parmi che con questo sistema non solo si possa aver dati precisi circa il modo di comportarsi del vapore di solfuro di carbonio nel terreno, ma che in caso di sofisticazione di questo prodotto, con altri liquidi non facili a svelare con altro mezzo, si possa rapidamente riconoscere la frode.

Laboratorio della R. Stazione Agraria di Palermo. Agosto 1880.

Acido tartronico dalla glicerina per ossidazione col permanganato potassico:

nota preliminare di G. CAMPANI e D. BIZZARRI.

L'acido tartronico come prodotto di ossidazione della glicerina era stato segnalato da Sadtler (2) che l'ottenne trattando la glicerina con acido azotico, in condizioni poco dissimili da quelle con le quali Debus (3) aveva ottenuto con lo stesso agente l'acido glice-

(1) La formola dello xantato di rame non è stata determinata, però questi fatti dimostrano che a costituirlo è necessaria una doppia molecola di acido xantico, appunto come succede per l'analogo sale di bario, di mercurio, di piombo le cui formole sono conosciute.

Devesi però notare che al momento in cui comincia la reazione lo xantato di rame è bruno, poi diviene subito d'un bel giallo dorato.

(2) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Achter Jahrgang. 1875, pag. 1456.

(3) Annales de Chimie et de Physique. 3ª Serie. Tomo LIII.

rico: però la quantità di acido tartronico conseguita rappresenta solo la decima parte del sale di calcio proveniente dai singoli trattamenti: tantochè Sadtler ritiene che l'acido prodottosi si trasformi ulteriormente in acido ossalico.

Preso di mira questo subietto, abbiamo voluto cimentare la glicerina con il permangato di potassio, che ognuno sa essere un ossidante la di cui energia può variare sotto le diverse condizioni nelle quali si adopra, all'oggetto di constatare se con esso si fosse potuto ottenere più copiosamente questo acido tartronico. Nel corso di molti tentativi fatti variando le condizioni di masse, di diluzione, di temperatura, ecc. verificammo che nel maggior numero dei casi giungevasi ai prodotti ultimi di ossidazione, gli acidi carbonico ed ossalico, e talora a deboli tracce di acido tartronico: il processo che per ora ha meglio risposto a conseguire una quantità un poco più elevata di detto acido è stato il seguente.

Parti eguali di glicerina pura, della densità di 1,25, e di acqua stillata furono mescolate e quindi trattati con permanganato di potassio, in polvere, a piccole riprese, curando che la temperatura del misto non si elevasse che di 5, o 6 gradi al di sopra dell'ambiente, ed aggiungendo di quando in quando acqua: frequentemente filtravasi e fu arrestata la operazione quando era stata adoperata una quantità di permanganato eguale alla metà in peso della glicerina. Fu concentrata nel vuoto la massa liquida a reazione alcalina, dipoi fu trattata con acido acetico fino a cessazione di effervescenza e poscia venne precipitata con acetato neutro di piombo in lieve eccesso; raccolto il precipitato sul filtro è stato lavato con acqua fredda, stemperato in acqua stillata e decomposto con una corrente di idrogeno solforato. Il liquido, separato per filtrazione, evaporato prima a una temperatura non superiore ai + 40° e quindi nel vuoto, lasciò un residuo bianco-giallastro, non completamente solubile in alcole assoluto. La soluzione alcolica conseguita, previa filtrazione, fu evaporata a secco nel vuoto poi ripresa con acqua e trattata con cloruro di bario *appena* in eccesso; separato così l'ossalato di bario formatosi, il liquido evaporato a secco nel vuoto fu ripreso di nuovo con alcole assoluto, e questa ultima soluzione, dopo filtrata, venne abbandonata ad evaporazione spontanea.

Il residuo della evaporazione constava di lunghi e magnifici prismi incolori, ma lievemente colorati quelli presso il bordo della cassula, voluminosi, trasparenti alcuni, altri opachi forse per essere caduti in efflorescenza: erano solubilissimi in acqua ed in alcool dando soluti a reazione acida; si fondevano a circa + 160° con scomposi-

zione. Il soluto di questi cristalli precipitava con nitrato mercuroso, con acetato di calcio formando un precipitato che si ridiscioglieva nella soluzione di cloruro ammonico, tranne una piccolissima porzione: non precipitava il cloruro di bario nè quello di calcio; non precipitava subito il clururo mercurico, ma dopo qualche ora un precipitato pesante si è manifestato in fondo del vaso.

La piccola quantita superstite agli assaggi di sopra e ad altra necessaria purificazione, non permetteva di farne l'analisi elementare: solo trasformammo l'acido in sale di bario per doppia decomposizione.

Gr. 0,082 di sale di bario hanno fornito gr.0,076 di $BaSO_4$, pari a gr. 0,0446 di Ba.

Ba %	calcolato per $C_3H_2BaO_5$	trovato
	53,72	54,39

Il punto di fusione e le proprietà lo distinguono nettamente dagli acidi mesossalico e glicolico, ai quali potrebbe avvicinarsi per il contennto di bario.

Abbiamo intenzione di continuare le nostre ricerche per rinvenire condizioni favorevoli ad una maggior produzione dell'acido tartronico, e per studiarne le proprietà oltre quanto è stato fatto fin quì.

Siena, Laboratorio Chimico della R. Università. Agosto 1880.

Sull'acetil-α-naftol:

Nota di GABRIELE TASSINARI.

Avendo dovuto preparare dell'acetil-α naftol, ho trovato che esso è solido e cristallino contrariamente a quanto afferma il sig Schaeffer (Berl. Ber. Anno 2° p. 131).

La ragione del fatto sta forse in ciò che avendo io adoperato, nella preparazione dell'acetilderivato, anidride acetica ed acetato di sodio, invece di cloruro di acetile, ho potuto evitare la formazione di impurità che impediscono la cristallizzazione del preparato di Schaeffer.

L'acetil-α naftol è molto solubile in alcole ed in etere da cui cristallizza in grandi cristalli, che si lasciano difficilmente separare da una traccia di materia colorante bruna.

Fonde a 49°.

Roma, Istituto Chimico.

Sopra alcune sostanze alcaloidee che furono rinvenute nell'organismo animale durante vita.

Nota del prof. P. SPICA.

Negli ultimi giorni del febraio u. s. il compianto prof. F. Marzolo m'incaricava dell'esame di un liquido che l'egregio Dr. Maggia, assistente presso il gabinetto d'ostetricia di questa R Università, mi avrebbe portato. Il Maggia mi consegnò infatti due boccette piene, pressochè uguali, della capacità circa di 30 a 35 cc. per ciascuna, e contenenti una dell'urina e l'altra un liquido in cui dovevasi vedere se esistessero dei corpuscoli sanguigni.

Dalle notizie che potei avere gentilissimamente dal d. Dr. Maggia venni a conoscere che sì l'urina come il liquido provenivano da una donna affetta da gravidanza estrauterina. Ai conati del parto che avvenivano nell'ottavo mese della gravidanza, successe in quella donna il distacco della placenta ed in conseguenza un'emorragia. Il sangue che si versò nella cavità addominale causò una peritonite che prese la forma suppurativa. Fu in questo stadio della malattia che, praticata un'apposita incisione, venne estratta dalla cavità addominale con una siringa di esaurimento quella piccola porzione di liquido che mi fu data in esame. Molto tempo dopo dacchè io ebbi ultimate le mie ricerche, seppi che quando fu estratto il detto liquido il feto era morto, che il tempo durante il quale visse ancora la madre fu di circa dieci ore, e che quando fu fatta la sezione cadaverica si trovarono nella cavità addominale circa cinque litri di quel liquido, dell'esame del quale io era stato incaricato.

ESAME DELL'URINA

L' urina presentavasi con sedimento giallo sporco, era dotata di reazione fortissimamente alcalina e di odore fetido ammoniacale simile a quello di salamoia ed aveva un colore giallo-ambra cupo.

Fu sottoposta all'analisi qualitativa e i costituenti principali rinvenuti furono:

Nell'urina filtrata	*Nel sedimento*
Acqua	Fosfato amm. magnesiaco (abbondante)
Ammoniaca ed ammine (?)	Ossalato di calcio
Urea	Carbonati terrosi
Albumina	Cloruro sodico
Muco	Epitelio
Acido fosforico	Pus
— ossalico	Grasso
— carbonico	
— cloridrico	
Soda	

ESAME DEL LIQUIDO

Il liquido estratto dalla cavità addominale ascendeva, come fu accennato, a 30-35 cc., non era limpido ma conteneva in sospensione gran quantità di una sostanza granulosa, aveva un colorito rosso quando si guardava per riflessione in tutta la massa e mostrava ai bordi una leggiera tinta verdastra. Aveva reazione neutra alle carte di tornasole e mandava un odore cattivissimo che partecipava un poco di quello del mercaptano, ma in cui predominava qualche cosa di indefinibile e nocivo: bastava infatti annusare un poco questo liquido per soffrire dei capogiri e dei dolori di capo per qualche ora. Aveva fatto alcune prove che erano state infruttuose intorno alla presenza dei corpuscoli sanguigni, quando seppi che era sopravvenuta la morte dell'ammalata dalla quale il liquido era stato estratto, ed allora non seguitai più le mie ricerche nel senso di rispondere alle richieste fattemi, ma, spinto dalle proprietà organolettiche sopra cennate, mi lasciai guidare dall'idea che in quel liquido potessero essere contenute delle sostanze alcaloidee venefiche o no, e mi decisi di farne investigazione seguendo uno dei processi generali per l'estrazione degli alcaloidi dai visceri. D'altronde mi parve che una tale ricerca sarebbe stata di una qualche importanza, poichè nel caso che sostanze alcaloidee si fossero trovate, siccome il liquido in esame era stato estratto dall' organismo prima della morte, si sarebbe trattato qui di dovere ammettere la formazione di dette sostanze alcaloidee *durante vita* e non per la putrefazione dopo morte: cosa questa che, per quanto è a me noto, non venne da altri provata.

Io poi mi proposi nelle mie ricerche di seguire con cura il processo d'estrazione degli alcaloidi consigliato dal Dragendorff, e ciò per variare un poco le condizioni di estrazione in cui si sono messi altri esperimentatori, i quali in generale, quando hanno riscontrato sostanze alcaloidee in visceri di persone non avvelenate, hanno seguito il processo di estrazione di Stas modificato da Otto, o quello dato posteriormente dal Selmi.

Siccome al tempo in cui ebbi in esame il liquido in parola io era sprovvisto di solventi e di altri prodotti chimici con cui potermi accingere alle ricerche propostemi, chiusi ermeticamente, paraffinandola, la boccetta contenente il liquido dopo di averla riempita per l'aggiunta di circa un grammo di acqua distillata, e la lasciai così circa un mese e finchè ricevetti dalla fabbrica Schuchardt i prodotti che mi abbisognavano. Quando riaprii la boccetta io non trovai che nel liquido in essa contenuto fosse avvenuto cangiamento di sorta, almeno a ciò ero condotto e dalla sua apparenza e dal modo come la boccetta era stata conservata.

Trattamento del liquido acidificato

Il contenuto della boccetta venne mescolato con acido solforico diluito ad un quinto (1) e, dopo di avere scaldato alla temperatura di 40-50°, si filtrò per due volte la parte liquida. Il contenuto dei filtri riunito alla parte solida, che era restata nel palloncino ove operavo, venne trattato per altre due volte analogamente, mescolando il tutto con acqua ed acidulando poi con acido solforico diluito come sopra. Il rapporto dell'acido solforico impiegato in ogni operazione rispetto al liquido da acidularsi era del 10 % in volume. I liquidi acidi ottenuti dai tre trattamenti furono riuniti e svaporati a b. m. fino a consistenza sciropposa. Il residuo venne mescolato con 4 vol. d'alcole concentrato e dopo 30 ore di digestione si filtrò. Sul filtro restarono in principio dei cristalli prismatici che erano deliquescenti e che si disciolsero poi mediante lavaggi con alcole a 70 %. Il filtrato alcolico unito all'alcole dei detti lavaggi venne distillato in una storta a b. m. fino ad eliminazione dell' alcole ed il residuo della distillazione, filtrato e raccolto dentro un imbuto a chiavetta, venne

(1) I varii solventi e reagenti impiegati in queste ricerche furono sempre esaminati rispetto alla loro purezza, e purificati prima d'impiegarli, nel caso che non fossero stati trovati puri.

trattato con benzina (1) prima a temperatura ordinaria e poi alla temperatura di 40-50°. Ogni trattamento fu replicato, nelle stesse condizioni, per tre volte con nuovo solvente. I liquidi benzinici vennero separati esattamente dal liquido acquoso, lavati due volte con acqua distillata ed evaporati. Sì operando a temperatura ordinaria che a 40-50° si ottenne per l'evaporazione del solvente un leggiero residuo olioso, acido, che presentava colore brunastro, odore di acido benzoico, solubilità parziale nell' acqua. La purificazione di questi due estratti benzinici fu fatta trattandoli separatamente con poca acqua distillata, filtrando le soluzioni acquose, agitandole di nuovo con benzina e riottenendo dalle soluzioni benziniche i rispettivi residui. Questi si comportarono ambidue identicamente coi reagenti, e nel dire qui i reattivi adoperati e le reazioni ottenute s'intende che queste valgono per l'uno e per l'altro (2).

Coll'*acido solforico concentrato* si ottenne intorbidamento bianco. Per l'aggiunta di bicromato potassico si ebbe coloramento giallo.

Coll'*acido solforico contenente tracce di acido nitrico* si produsse intorbidamento bianco. Dopo un giorno nei bordi del saggio si mostrarono dei cristallini prismatici.

Coll'*acido fosfomolibdico* si ottenne un lieve *precipitato giallo* che si sciolse nell'ammoniaca *colorandosi in azzuro*. Quando invece dell' ammoniaca s'impiegò della potassa si ebbe un *precipitato azzuro*. Scaldando il saggio in cui venne aggiunta l' ammoniaca la colorazione azzurra non sparì neanco portando a secco, scaldando invece il saggio in cui venne aggiunta la potassa sparì la colorazione ed anco il precipitato in presenza di eccesso di potassa.

(1) Secondo il Dragendorff al trattamento con benzina a caldo si fa precedere un trattamento alla temperatura ordinaria con petrolio rettificato. Pel mio caso io ho creduto poterne fare a meno e trattare direttamente con benzina.

(2) Il modo di fare i saggi consisteva nel trattare una o due gocce della soluzione in esame con una piccola goccettina di reattivo. Questi saggi venivano fatti in piccoli vetrini d'orologio, e sempre venivano esaminati al microscopio negli stessi vetrini tanto le soluzioni primitive che quelle saggiate. Le ultime venivano esaminate almeno tre volte, cioè, una volta al momento in cui si faceva il saggio, poi una o due ore dopo, e quindi al domani. Sempre si ebbe cura di fare dei saggi comparativi in bianco coi soli reagenti lasciati in identiche condizioni. I varii saggi anco quelli delle esperienze in bianco restavano sempre coperti con altri vetrini puliti durante il tempo che passava tra una osservazione microscopica e la seguente.

Col *cloruro d'oro* in principio non si ottenne alcun cangiamento nel saggio, ma dopo un giorno vi si trovò dell'oro ridotto.

Coll'*acido picrico* dapprima non si ottenne precipitato, poi colla evaporazione del liquido del saggio si formarono dei cristalli prismatici gialli, che si sciolsero nell'acqua lasciando al loro posto delle goccioline oliose. Il saggio in bianco diede pure i prismetti ma questi si sciogliévano nell'acqua senza dare goccioline oliose.

Col *cloruro ferrico* si produsse all'istante un precipitato biancastro che si mostrò dopo un giorno con apparenza oliosa e solubile nell'acido acetico.

Col *nitrato d'argento* si produsse solo dopo un giorno un precipitato amorfo, solubile in ammoniaca con coloramento giallognolo.

Col *cloruro di calcio* solamente dopo parecchie ore si produssero dei prismetti aciculari aggruppati attorno ad un centro, solubili nell'acido acetico.

Coll' *acido metatungstico*, col *joduro mercurico-potassico*, col *joduro cadmico-potassico*, col *ferrocianuro potassico*, col *cloruro di platino*, col *cloruro mercurico*, col *bicromato potassico* in soluzione concentrata, col *tannino*, col *joduro di potassio jodurato* non si ottennero precipitati nè colorazioni caratteristiche nemmeno dopo due giorni di osservazioni.

Come si vede da queste reazioni, con molta probabilità la benzina aveva trasportato dal liquido acidificato un sale acido o forse un acido il quale forma sali insolubili colle soluzioni ferriche ed argentiche ed è per sè stesso poco solubile. Inoltre, come appare dai saggi coll'acido fosfomolibdico e coi cloruro d'oro, si ha nell'estratto benzinico un'azione riducente marcata, molto somigliante a quelle che manifestano in analoghe condizioni la berberina, la bebeerina, la conicina e l'aconitina, azione che può essere dovuta al prodotto acido estratto o ad una sostanza speciale che si estrae contemporaneamente ad esso.

Trattamento del liquido reso alcalino.

I. Il liquido acido da cui erano stati preparati i due estratti precedenti venne reso alcalino per l'aggiunta d'ammoniaca (1) e trat-

(1) Il Dragendorff prima d'alcalinizzare sottopone il liquido acido ad un trattamento con cloroformio.

tatto a più riprese con benzina (1) pura alla temperatura di 40-45° fino a spossamento completo.

Il Dragendorff trovando difficile la separazione del petrolio e della benzina dal liquido alcalino consiglia di togliere lo strato di benzina quand' essa ha ancora l' aspetto di una massa gelatinosa o emulsionata, d'aggiungere qualche goccia d'alcole assoluto e di filtrare. In principio, dice il Dragendorff, non passa che acqua, e quand'essa è passata in massima parte, agitando la massa nell' imbuto si può vedere formarsi uno strato chiaro di benzina che filtra rapidissimamente insieme all'acqua. Rinnovando un certo numero di volte questo trattamento, la massa gelatinosa si contrae sempre più e tutta la benzina passa limpida. Infine si separano i due strati per mezzo d'un imbuto a chiavetta.

Io seguo un metodo più spedito che conduce a buoni risultati e che è il seguente: Separo per imbuto a chiavetta la più gran parte del liquido acquoso dopo un paio d'ore dacchè fu fatta l'agitazione, e faccio cadere poi la massa d' aspetto gelatinoso sopra un filtro umettato all' istante con benzina. La filtrazione è rapidissima e difficilmente (e solo verso la fine dell' operazione) passa qualche goccia d'acqua che poi si può separare facilmente con l' imbuto a chiavetta.

I liquidi benzinici furono lavati bene con acqua, e le acque di lavaggio furono mescolate al liquido alcalino. In tale stato la soluzione benzinica era di colorito brunastro, di odore speciale che si avvicinava a quello della conina e un po' a quello delle ammine della salamoia e di reazione fortissimamente alcalina. Benchè non ancora sufficientemente purificato quest'estratto benzinico, un poco della sua soluzione fu evaporato, il residuo fu sciolto in qualche goccia d'acqua cloridrica e saggiato nel modo che segue:

Coll'*acido fosfomolibdico*: si ebbe un precipitato bianco-giallastro che divenne verdastro col riposo, insolubile nell'alcole, solubile mediocremente nell'etere e meglio nell'alcole etereo, solubile nell' ammoniaca con intensa colorazione azzurra. Colla potassa il precipitato divenne del colore dell'azzurro di Berlino. Questa reazione riuscì sensibilissima.

Col *joduro doppio di mercurio e potassio* si ottenne un precipitato amorfo bianco-sporco che restò sospeso. La reazione riuscì molto sensibile. Dopo 24 ore nel saggio si trovarono dei grossi prismi solubili nell'acqua, dovuti forse al solo reagente.

(1) Anco qui non fu fatto il trattamento al petrolio come consiglia Dragendorff, ma furono fatti sempre trattamenti benzinici.

Col *cloruro di platino* solo dopo 24 ore si trovarono dei cristallini ottaedrici.

Col *cloruro d'oro* si formò all'istante un precipitato giallo, amorfo, in parte sotto forma di grumi. Per l'aggiunta di acido cloridrico i grumi (oro ridotto) restarono indisciolti.

Col *cloruro mercurico* si ottenne un precipitato scarsissimo di piccoli granelli bianchicci. Dopo poco tempo si formarono nel saggio dei piccoli cristalli prismatici, trasparenti ed intrecciati.

Coll' *acido picrico* si ebbe precipitato scarso senza apparenza cristallina.

Col *joduro di potassio jodurato* si produsse un precipitato istantaneo, abbondantissimo e di un rosso chermes.

Con il *bicromato potassico* e coll' *acido tannico* non si ebbero precipitati.

Col *joduro cadmico-potassico* si formò un precipitato abbondantissimo, amorfo e bianco.

Coll'*acido metatungstico* si produsse un precipitato amorfo, bianco in parte granulare e leggiero.

Coll'*acido solforico concentrato* si aveva una soluzione incolora a freddo, che a caldo divenne giallo-bruna e appena tendente *al violaceo.*

Col *reattivo di Erdmann* si ebbe un analogo comportamento.

Col *nitroprussiato sodico* non si ebbe reazione caratteristica.

Il *cloridrato della base* evaporato a secco a bagno maria ed esaminato al microscopio mostrò in quello stato grezzo delle goccioline oleose che nel loro mezzo presentavano un numero rimarchevole di piccolissimi prismi ialini, talora isolati e talora aggruppati attorno ad un centro.

Questi saggi, come si disse, furono fatti sopra il residuo grezzo di un poco di soluzione benzinica. Il resto della soluzione venne agitata con acqua acidulata di acido cloridrico, il che produsse allora nella benzina una leggiera tinta violacea, e separati i due liquidi venne lavata la benzina per altre due volte con acqua cloridrica. Le acque cloridriche che dovevano ora contenere le sostanze basiche furono riunite e trattate per quattro volte con etere. I liquidi eterei che risultavano da questi lavaggi e che erano incolori vennero alla lor volta riuniti. In tal modo si ebbero un liquido benzinico (a) ed un liquido etereo (b) i cui residui ottenuti per evaporazione spontanea si possono considerare come provenienti da trattamenti fatti sopra la sostanza primitiva acidificata, e oltre ad essi il liquido acquoso cloridrico (c) che venne rapidamente svaporato a [illegible] no a forte concentrazione.

Il residuo benzinico (a) venne trattato con poche gocce d'acqua e filtrato, e saggiato con i soliti reattivi diede le reazioni qui dopo notate.

L'*acido fosfomolibdico* fornì precipitato giallo istantaneo amorfo, solubile quasi completamente in ammoniaca con colorazione azzurra, e che diventa azzurro con la potassa. Per prolungato contatto col liquido soprastante il precipitato diventa verde.

L'*acido metatungstico* diede un precipitato amorfo, bianco.

L'*acido solforico concentrato* non diede reazione di sorta.

Il *joduro mercurico-potassico* diede un precipitato granuloso bianco, abbondante.

Il *joduro cadmico-potassico* diede dapprima una leggiera opalescenza e poi un precipitato che sembrava oleoso.

Il *cianuro argentico-potassico* solo dopo un giorno lasciò osservare un torbidamento formato da granellini leggieri.

Il *ferrocianuro potassico* col riposo prolungato produsse un precipitato amorfo biancastro.

Il *cloruro di platino* diede un leggiero intorbidamento e dopo un giorno anco dei piccoli cristalli attaedrici.

Il *cloruro d'oro* fornì abbondante precipitato giallo amorfo.

Il *cloruro mercurico* un precipitato amorfo bianco.

Il *bicromato potassico* in soluzione concentrata non produsse alcun precipitato.

L'*acido picrico* diede un precipitato giallo, granelloso.

Il *tannino* dopo pochi secondi fornì un precipitato bianco, amorfo abbendantissimo.

Il *joduro potassico jodurato* produsse un precipitato amorfo color chermes che stando all'aria si scolorò e si disciolse con molta facilità.

Il residuo etereo (b), sciolto in poca acqua, filtrato e saggiato come il residuo (a) diede:

Coll'*acido fosfomolibdico nè precipitato, nè intorbidamento* neanco dopo un giorno. La soluzione dopo un giorno o all'istante trattata con ammoniaca si *colorò intensamente in azzurro* e colla potassa *diede abbondante precipitato azzurro.*

Coll'*acido solforico concentrato* nessun cangiamento anco scaldando leggermente a bagno maria. L'addizione di un granellino di bicromato potassico alla soluzione solforica incolora diede a freddo e a caldo un coloramento giallo che restò tale.

Coll' *acido metatungstico* col *joduro mercurico-potassico*, col *joduro cadmico-potassico*, col *cloruro platinico*, colla soluzione con-

centrata di *bicromato potassico*, coll'*acido picrico*, col *tannino*, col *joduro potassico jodurato*, col *reattivo di Erdmann*, coll'*acido nitrico concentrato* sempre reazioni negative.

Col *cianuro argentico-potassico* un comportamento identico a quello del residuo (a).

Col *ferrocianuro potassico* solo dopo un giorno si potè osservare un leggiero intorbidamento e dei cristalli a base esagonale solubili nell'acqua.

Col *cloruro d'oro* dopo un giorno precipitato rossastro insolubile nell'acido cloridrico (oro ridotto).

Col *cloruro mercurico* dopo un giorno leggiero intorbidamento.

Col raffreddamento della soluzione concentrata (c) del cloridrato della base estratta con benzina dal liquido alcalino si ottennero dei piccolissimi prismetti bianchi, trasparenti, isolati od intrecciati tra di loro. All'osservazione microscopica questi prismetti si mostravano coll'apparenza di piccole laminette romboidali bellissime, per lo più isolate e qualche volta aggruppate in piccolo od in grande numero attorno ad un centro comune. Questi cristalli erano solubili nell'acqua ma non deliquescenti, erano solubili nell'alcole ed un poco nell'etere e leggermente alterabili all'aria colorandosi un poco in violaceo. Quando il liquido acido nel cui seno si formarono questi cristalli si svaporò a secco a bagno maria si ebbe nel residuo, oltre alle dette laminette, qualche cosa di amorfo e di deliquescente avente un colorito giallastro. Per questa ragione io credo che l'estratto alcalino benzinico nello stato di purezza in cui io lo ottenni in questo stadio doveva essere costituito da due cloridrati almeno.

La sua soluzione neutra acquosa, filtrata, venne saggiata coi varii reattivi e diede:

Coll'*acido fosfomolibdico* dopo pochi secondi un precipitato abbondante *cristallino* formato da prismetti microscopici talora isolati, ma per lo più riuniti a stellette piccole o a sferocristalli molto più voluminosi. Un'attenta osservazione del precipitato mostrò, oltre ai cristalli, uno scarso precipitato granulare, mentre un'osservazione microscopica con piccolo ingrandimento, specialmente quando gli aggruppamenti dei cristalli erano abbondanti, dava all'insieme un aspetto amorfo. Il precipitato totale era solubile nell'ammoniaca con una *colorazione azzurra appena appena sensibile*. L'impiego della potassa invece di ammoniaca non *produceva coloramento azzurro*. Dopo un giorno di riposo nel saggio gli aggruppamenti a sferocristalli si trovarono più sviluppati, e l'ammoniaca sciolse il precipitato in un liquido quasi senza colore.

Coll' *acido metatungstico* un leggiero intorbidamento che durò senza cangiamento per circa 18 ore. In seguito si formarono nel saggio dei cristalli prismatici, aciculari, molto lunghi, intrecciati tra di loro o irradiati a ventaglio.

Col *joduro mercurico-potassico* piccolo precipitato amorfo giallognolo. Dopo un giorno oltre alla parte amorfa si poterono osservare nel saggio dei cristalli prismatici riuniti tra di loro a pennelli doppii e poco solubili nell'acqua.

Col *joduro cadmico-potassico* nessun precipitato sensibile.

Col *cianuro potassico* leggiero intorbidamento bianco.

Col *cianuro potassico-argentico* un precipitato bianco, che restò amorfo anco dopo un giorno e che si scioglieva nell'eccesso di reagente.

Col *ferrocianuro potassico* dapprima un intorbidamento marcato e popo un giorno abbondante precipitato amorfo verdastro.

Col *cloruro di platino* solo dopo un giorno si poterono osservare nel saggio dei piccoli cristalli ottaedrici poco solubili nell'acqua ed un precipitato lieve giallo amorfo.

Col *cloruro d'oro* un precipitato istantaneo che all'osservazione microscopica apparve formato da un miscuglio di fiocchi gialli e di ramificazioni brune (oro ridotto?). Dopo un giorno oltre al detto precipitato si osservavano nel campo del microscopio dei prismi gialli a ventaglio irradianti dal precipitato amorfo, ma tali prismi erano solubilissimi nell' acqua e si dovevano probabilmente all' eccesso di cloruro d'oro. Per l'aggiunta di acido cloridrico si disciolse il precipitato fioccoso ma non quello a ramificazioni.

Col *cloruro mercurico* all'istante nulla. Dopo poco tempo si produssero un precipitato amorfo giallastro e dei prismetti isolati e lunghi o riuniti a pennelli doppi come pel saggio col joduro mercurico-potassico. I cristalli non variarono dopo un giorno ed erano solubili in molt'acqua. La parte amorfa che restò insolubile nell'acqua si sciolse a caldo nell'acido cloridrico.

Col *bicromato potassico* in soluzione concentrata dopo un giorno un lieve precipitato amorfo.

Coll'*acido picrico* un precipitato istantaneo, amorfo, giallo, che restò tale anco dopo un giorno. Allora però si erano formati nel saggio dei cristallini aghiformi, aggruppati attorno ad un centro o riuniti a cavolifiori e solubili nell'acqua.

Col *tannino* un precipitato, quasi istantaneo, amorfo, che dopo un giorno si trovò misto a cristalli incolori irradianti da un centro dovuti forse ad un eccesso di cloridrato cristallino. Il precipitato amorfo si disciolse in gran parte nell'acido cloridrico.

Col *joduro potassico jodurato* un precipitato rosso-chermes, abbondante, istantaneo, che sembrava amorfo, e che si scioglieva in gran parte nell' eccesso di reagente. Dopo 24 ore questo saggio contenente un eccesso di reattivo mostrò all' osservazione un leggiero precipitato amorfo e dei cristalli fini prismatici aggruppati a fascetti o attorno ad un centro. Se il reagente non fu in eccesso, il precipitato formato in principio stando all'aria sparisce e la soluzione diventa limpida od incolora. Il precipitato potè sempre ottenersi in tal caso per l'aggiunta di nuovo reagente; esso si mostrò poco solubile nell'acido cloridrico a freddo.

Coll'*acido solforico contenente tracce d'acido nitrico* all'istante nulla. Dopo un giorno si osservò coloramento giallognolo e la formazione di una buona quantità di lunghissimi prismi aciculari, isolati e visibili ad occhio nudo. Al microscopio si vedevano oltre a questi prismi delle tavolette romboidali analoghe a quelle del solo cloridrato della base.

L' *acido nitrico* concentrato non diede che una leggiera colorazione gialla, e dopo più giorni nel saggio si trovarono dei cristalli microscopici simili a quelli del cloridrato della base.

L'*acido solforico concetrato* a freddo diede una soluzione appena giallognola. Un giorno dopo l' esame microscopico rivelò la presenza di lunghi prismi intrecciati, molto più corti ma analoghi a quelli avuti col reattivo di Erdmann, insieme a tavole rombodali.

Quando alla soluzione quasi incolora fatta con l'*acido solforico concentrato* si aggiunse un *granellino di bicromato potassico* e si scaldò leggermente si ebbe una colorazione intensa verde-smeraldo.

Quando invece di scaldare si lasciò il miscuglio a sè, si osservò colorazione prima in giallo-rossastro, poi rosso-scuro e poi scaldando leggermente si ottenne il verde. Scaldando prima per qualche tempo a bagno maria la soluzione in acido solforico concentrato si ottenne un leggiero imbrunimento, lasciando raffreddare ed aggiungendo poscia il bicromato si osservò una colorazione rossastra che a caldo passò tosto al verde-smeraldo ed ulteriormente al rosso-cupo (per eccesso di bicromato).

Tutti i saggi fatti con questo estratto (c) furono ripetuti per due volte e sempre cogli stessi risultati.

Se ad un poco di cloridrato impiegato nei saggi precedenti, ovvero a qualcuno dei saggi precedenti stessi si aggiungeva della potassa in eccesso si aveva odore un po' simile alla *conina* e un piccolo precipitato olioso che era visibile al microscopio. Quando una volta riunii poi in un piccolo palloncino i residui dei saggi

fatti coll'estratto (c) e vi aggiunsi potassa in eccesso potei confermare bene l'odore, e mostrare che vi era una base volatile, perchè bastava tenere dentro l'atmosfera del palloncino chiuso una listarella di carta di tornasole rossa per mostrare nettamente la reazione alcalina del vapore che emanava dal liquido.

Da quanto precede intorno a questo estratto alcalino benzinico, possiamo conchiudere che la benzina estrasse un miscuglio di diverse sostanze di cui taluna non venne separata che coll'impiego dell'etere, il quale la tolse alle soluzioni acide. Questa sostanza che l'etere estrasse sembra essere quella a cui è dovuta la riduzione caratteristica del reattivo molibdico, e sembra non essere dotata di proprietà alcaloidee. Ciò che non fu trasportato dall'etere nelle dette condizioni, come lasciasi sospettare e dall'aspetto mostrato dal cloridrato (c) e dal suo comportamento coi reattivi, sembra essere il miscuglio di due basi almeno, di cui almeno una è volatile. Coll'acido fosfomolibdico, coll'acido metatungstico, col joduro mercurico potassico e col cloruro mercurico sembrami che questo cloridrato (c) siasi comportato in modo speciale e diverso dal modo come si comportano gli alcaloidi comuni e le ptomaine del Selmi.

II. Il liquido alcalino, che era stato trattato con benzina, venne poi trattato per tre volte con cloroformio, e il cloroformio ricavato venne evaporato. Il residuo, che era olioso, alcalino, giallo brunastro, si trattò con acqua acidulata d'acido cloridrico. La soluzione cloridrica fu filtrata per filtro bagnato e il filtrato fu svaporato. Si ottenne così un residuo cristallino che al microscopio si mostrava in prismetti a base rettangolare misti a goccioline oliose (provenienti probabilmente dalla scomposizione di un poco di cloridrato). I prismetti talora erano piccoli ed isolati, altre volte erano grandetti ed intrecciandosi circondavano le goccioline oliose.

Le reazioni presentate dalla soluzione di questo cloridrato furono le seguenti:

Coll'*acido fosfomolibdico*. Precipitato *amorfo*, giallo, abbondante. L'ammoniaca v'indusse una tinta fugace azzurra, e la potassa una leggerissima colorazione azzurra.

Coll'acido *metatungstico*. Precipitato che si formò dopo qualche secondo, amorfo, bianco-giallognolo, solubile quasi completamente nell'acido cloridrico.

Coll'acido *solforico concentrato*. Non si ebbe alcuna reazione caratteristica. Quando alla soluzione solforica appenna giallognola

Col *cloruro d'oro* in principio non si ottenne alcun cangiamento nel saggio, ma dopo un giorno vi si trovò dell'oro ridotto.

Coll'*acido picrico* dapprima non si ottenne precipitato, poi colla evaporazione del liquido del saggio si formarono dei cristalli prismatici gialli, che si sciolsero nell'acqua lasciando al loro posto delle goccioline oliose. Il saggio in bianco diede pure i prismetti ma questi si scioglievano nell'acqua senza dare goccioline oliose.

Col *cloruro ferrico* si produsse all'istante un precipitato biancastro che si mostrò dopo un giorno con apparenza oliosa e solubile nell'acido acetico.

Col *nitrato d'argento* si produsse solo dopo un giorno un precipitato amorfo, solubile in ammoniaca con coloramento giallognolo.

Col *cloruro di calcio* solamente dopo parecchie ore si produssero dei prismetti aciculari aggruppati attorno ad un centro. solubili nell'acido acetico.

Coll' *acido metatungstico* , col *joduro mercurico-potassico* , col *joduro cadmico-potassico*. col *ferrocianuro potassico*, col *cloruro di platino*, col *cloruro mercurico*, col *bicromato potassico* in soluzione concentrata, col *tannino*, col *joduro di potassio jodurato* non si ottennero precipitati nè colorazioni caratteristiche nemmeno dopo due giorni di osservazioni.

Come si vede da queste reazioni, con molta probabilità la benzina aveva trasportato dal liquido acidificato un sale acido o forse un acido il quale forma sali insolubili colle soluzioni ferriche ed argentiche ed è per sè stesso poco solubile. Inoltre, come appare dai saggi coll'acido fosfomolibdico e coi cloruro d'oro, si ha nell'estratto benzinico un'azione riducente marcata , molto somigliante a quelle che manifestano in analoghe condizioni la berberina, la bebeerina, la conicina e l'aconitina. azione che può essere dovuta al prodotto acido estratto o ad una sostanza speciale che si estrae contemporaneamente ad esso.

Trattamento del liquido reso alcalino.

I. Il liquido acido da cui erano stati preparati i due estratti precedenti venne reso alcalino per l'aggiunta d'ammoniaca (1) e trat-

(1) Il Dragendorff prima d'alcalinizzare sottopone il liquido acido ad un trattamento con cloroformio.

tatto a più riprese con benzina (1) pura alla temperatura di 40-45° fino a spossamento completo.

Il Dragendorff trovando difficile la separazione del petrolio e della benzina dal liquido alcalino consiglia di togliere lo strato di benzina quand' essa ha ancora l' aspetto di una massa gelatinosa o emulsionata, d'aggiungere qualche goccia d'alcole assoluto e di filtrare. In principio, dice il Dragendorff, non passa che acqua, e quand'essa è passata in massima parte, agitando la massa nell' imbuto si può vedere formarsi uno strato chiaro di benzina che filtra rapidissimamente insieme all'acqua. Rinnovando un certo numero di volte questo trattamento, la massa gelatinosa si contrae sempre più e tutta la benzina passa limpida. Infine si separano i due strati per mezzo d'un imbuto a chiavetta.

Io seguo un metodo più spedito che conduce a buoni risultati e che è il seguente: Separo per imbuto a chiavetta la più gran parte del liquido acquoso dopo un paio d'ore dacchè fu fatta l'agitazione, e faccio cadere poi la massa d' aspetto gelatinoso sopra un filtro umettato all' istante con benzina. La filtrazione è rapidissima e difficilmente (e solo verso la fine dell' operazione) passa qualche goccia d'acqua che poi si può separare facilmente con l' imbuto a chiavetta.

I liquidi benzinici furono lavati bene con acqua, e le acque di lavaggio furono mescolate al liquido alcalino. In tale stato la soluzione benzinica era di colorito brunastro, di odore speciale che si avvicinava a quello della conina e un po' a quello delle ammine della salamoia e di reazione fortissimamente alcalina. Benchè non ancora sufficientemente purificato quest'estratto benzinico, un poco della sua soluzione fu evaporato, il residuo fu sciolto in qualche goccia d'acqua cloridrica e saggiato nel modo che segue:

Coll'*acido fosfomolibdico*: si ebbe un precipitato bianco-giallastro che divenne verdastro col riposo, insolubile nell'alcole, solubile mediocremente nell'etere e meglio nell'alcole etereo, solubile nell' ammoniaca con intensa colorazione azzurra. Colla potassa il precipitato divenne del colore dell'azzurro di Berlino. Questa reazione riuscì sensibilissima.

Col *joduro doppio di mercurio e potassio* si ottenne un precipitato amorfo bianco-sporco che restò sospeso. La reazione riuscì molto sensibile. Dopo 24 ore nel saggio si trovarono dei grossi prismi solubili nell'acqua, dovuti forse al solo reagente.

(1) Anco qui non fu fatto il trattamento al petrolio come consiglia Dragendorff, ma furono fatti sempre trattamenti benzinici.

Col *cloruro di platino* solo dopo 24 ore si trovarono dei cristallini ottaedrici.

Col *cloruro d'oro* si formò all'istante un precipitato giallo, amorfo, in parte sotto forma di grumi. Per l'aggiunta di acido cloridrico i grumi (oro ridotto) restarono indisciolti.

Col *cloruro mercurico* si ottenne un precipitato scarsissimo di piccoli granelli bianchicci. Dopo poco tempo si formarono nel saggio dei piccoli cristalli prismatici, trasparenti ed intrecciati.

Coll' *acido picrico* si ebbe precipitato scarso senza apparenza cristallina.

Col *joduro di potassio jodurato* si produsse un precipitato istantaneo, abbondantissimo e di un rosso chermes.

Con il *bicromato potassico* e coll' *acido tannico* non si ebbero precipitati.

Col *joduro cadmico-potassico* si formò un precipitato abbondantissimo, amorfo e bianco.

Coll'*acido metatungstico* si produsse un precipitato amorfo, bianco in parte granulare e leggiero.

Coll'*acido solforico concentrato* si aveva una soluzione incolora a freddo, che a caldo divenne giallo-bruna e appena tendente *al violaceo.*

Col *reattivo di Erdmann* si ebbe un analogo comportamento.

Col *nitroprussiato sodico* non si ebbe reazione caratteristica.

Il *cloridrato della base* evaporato a secco a bagno maria ed esaminato al microscopio mostrò in quello stato grezzo delle goccioline oleose che nel loro mezzo presentavano un numero rimarchevole di piccolissimi prismi ialini, talora isolati e talora aggruppati attorno ad un centro.

Questi saggi, come si disse, furono fatti sopra il residuo grezzo di un poco di soluzione benzinica. Il resto della soluzione venne agitata con acqua acidulata di acido cloridrico, il che produsse allora nella benzina una leggiera tinta violacea, e separati i due liquidi venne lavata la benzina per altre due volte con acqua cloridrica. Le acque cloridriche che dovevano ora contenere le sostanze basiche furono riunite e trattate per quattro volte con etere. I liquidi eterei che risultavano da questi lavaggi e che erano incolori vennero alla lor volta riuniti. In tal modo si ebbero un liquido benzinico (a) ed un liquido etereo (b) i cui residui ottenuti per evaporazione spontanea si possono considerare come provenienti da trattamenti fatti sopra la sostanza primitiva acidificata, e oltre ad essi il liquido acquoso cloridrico (c) che venne rapidamente svaporato a bagno maria fino a forte concentrazione.

Il residuo benzinico (a) venne trattato con poche gocce d'acqua e filtrato, e saggiato con i soliti reattivi diede le reazioni qui dopo notate.

L'*acido fosfomolibdico* fornì precipitato giallo istantaneo amorfo, solubile quasi completamente in ammoniaca con colorazione azzurra, e che diventa azzurro con la potassa. Per prolungato contatto col liquido soprastante il precipitato diventa verde.

L'*acido metatungstico* diede un precipitato amorfo, bianco.

L'*acido solforico concentrato* non diede reazione di sorta.

Il *joduro mercurico-potassico* diede un precipitato granuloso bianco, abbondante.

Il *joduro cadmico-potassico* diede dapprima una leggiera opalescenza e poi un precipitato che sembrava oleoso.

Il *cianuro argentico-potassico* solo dopo un giorno lasciò osservare un torbidamento formato da granellini leggieri.

Il *ferrocianuro potassico* col riposo prolungato produsse un precipitato amorfo biancastro.

Il *cloruro di platino* diede un leggiero intorbidamento e dopo un giorno anco dei piccoli cristalli attaedrici.

Il *cloruro d'oro* fornì abbondante precipitato giallo amorfo.

Il *cloruro mercurico* un precipitato amorfo bianco.

Il *bicromato potassico* in soluzione concentrata non produsse alcun precipitato.

L'*acido picrico* diede un precipitato giallo, granelloso.

Il *tannino* dopo pochi secondi fornì un precipitato bianco, amorfo abbendantissimo.

Il *joduro potassico jodurato* produsse un precipitato amorfo color chermes che stando all'aria si scolorò e si disciolse con molta facilità.

Il residuo etereo (b), sciolto in poca acqua, filtrato e saggiato come il residuo (a) diede:

Coll'*acido fosfomolibdico nè precipitato, nè intorbidamento* neanco dopo un giorno. La soluzione dopo un giorno o all'istante trattata con ammoniaca si *colorò intensamente in azzurro* e colla potassa *diede abbondante precipitato azzurro.*

Coll'*acido solforico concentrato* nessun cangiamento anco scaldando leggermente a bagno maria. L'addizione di un granellino di bicromato potassico alla soluzione solforica incolora diede a freddo e a caldo un coloramento giallo che restò tale.

Coll' *acido metatungstico* col *joduro mercurico-potassico*, col *joduro cadmico-potassico*, col *cloruro platinico*, colla soluzione con-

centrata di *bicromato potassico*, coll'*acido picrico*, col *tannino*, col *joduro potassico jodurato*, col *reattivo di Erdmann*, coll'*acido nitrico concentrato* sempre reazioni negative.

Col *cianuro argentico-potassico* un comportamento identico a quello del residuo (a).

Col *ferrocianuro potassico* solo dopo un giorno si potè osservare un leggiero intorbidamento e dei cristalli a base esagonale solubili nell'acqua.

Col *cloruro d'oro* dopo un giorno precipitato rossastro insolubile nell'acido cloridrico (oro ridotto).

Col *cloruro mercurico* dopo un giorno leggiero intorbidamento.

Col raffreddamento della soluzione concentrata (c) del cloridrato della base estratta con benzina dal liquido alcalino si ottennero dei piccolissimi prismetti bianchi, trasparenti, isolati od intrecciati tra di loro. All'osservazione microscopica questi prismetti si mostravano coll'apparenza di piccole laminette romboidali bellissime, per lo più isolate e qualche volta aggruppate in piccolo od in grande numero attorno ad un centro comune. Questi cristalli erano solubili nell'acqua ma non deliquescenti, erano solubili nell'alcole ed un poco nell'etere e leggermente alterabili all'aria colorandosi un poco in violaceo. Quando il liquido acido nel cui seno si formarono questi cristalli si svaporò a secco a bagno maria si ebbe nel residuo, oltre alle dette laminette, qualche cosa di amorfo e di deliquescente avente un colorito giallastro. Per questa ragione io credo che l'estratto alcalino benzinico nello stato di purezza in cui io lo ottenni in questo stadio doveva essere costituito da due cloridrati almeno.

La sua soluzione neutra acquosa, filtrata, venne saggiata coi varii reattivi e diede:

Coll'*acido fosfomolibdico* dopo pochi secondi un precipitato abbondante *cristallino* formato da prismetti microscopici talora isolati, ma per lo più riuniti a stellette piccole o a sferocristalli molto più voluminosi. Un'attenta osservazione del precipitato mostrò, oltre ai cristalli, uno scarso precipitato granulare, mentre un'osservazione microscopica con piccolo ingrandimento, specialmente quando gli aggruppamenti dei cristalli erano abbondanti, dava all'insieme un aspetto amorfo. Il precipitato totale era solubile nell'ammoniaca con una *colorazione azzurra appena appena sensibile*. L'impiego della potassa invece di ammoniaca non *produceva coloramento azzurro*. Dopo un giorno di riposo nel saggio gli aggruppamenti a sferocristalli si trovarono più sviluppati, e l'ammoniaca sciolse il precipitato in un liquido quasi senza colore.

Coll' *acido metatungstico* un leggiero intorbidamento che durò senza cangiamento per circa 18 ore. In seguito si formarono nel saggio dei cristalli prismatici, aciculari, molto lunghi, intrecciati tra di loro o irradiati a ventaglio.

Col *joduro mercurico-potassico* piccolo precipitato amorfo giallognolo. Dopo un giorno oltre alla parte amorfa si poterono osservare nel saggio dei cristalli prismatici riuniti tra di loro a pennelli doppii e poco solubili nell'acqua.

Col *joduro cadmico-potassico* nessun precipitato sensibile.

Col *cianuro potassico* leggiero intorbidamento bianco.

Col *cianuro potassico-argentico* un precipitato bianco, che restò amorfo anco dopo un giorno e che si scioglieva nell'eccesso di reagente.

Col *ferrocianuro potassico* dapprima un intorbidamento marcato e popo un giorno abbondante precipitato amorfo verdastro.

Col *cloruro di platino* solo dopo un giorno si poterono osservare nel saggio dei piccoli cristalli ottaedrici poco solubili nell'acqua ed un precipitato lieve giallo amorfo.

Col *cloruro d'oro* un precipitato istantaneo che all'osservazione microscopica apparve formato da un miscuglio di fiocchi gialli e di ramificazioni brune (oro ridotto?). Dopo un giorno oltre al detto precipitato si osservavano nel campo del microscopio dei prismi gialli a ventaglio irradianti dal precipitato amorfo, ma tali prismi erano solubilissimi nell' acqua e si dovevano probabilmente all' eccesso di cloruro d'oro. Per l'aggiunta di acido cloridrico si disciolse il precipitato fioccoso ma non quello a ramificazioni.

Col *cloruro mercurico* all'istante nulla. Dopo poco tempo si produssero un precipitato amorfo giallastro e dei prismetti isolati e lunghi o riuniti a pennelli doppi come pel saggio col joduro mercurico-potassico. I cristalli non variarono dopo un giorno ed erano solubili in molt'acqua. La parte amorfa che restò insolubile nell'acqua si sciolse a caldo nell'acido cloridrico.

Col *bicromato potassico* in soluzione concentrata dopo un giorno un lieve precipitato amorfo.

Coll'*acido picrico* un precipitato istantaneo, amorfo, giallo, che restò tale anco dopo un giorno. Allora però si erano formati nel saggio dei cristallini aghiformi, aggruppati attorno ad un centro o riuniti a cavolifiori e solubili nell'acqua.

Col *tannino* un precipitato, quasi istantaneo, amorfo, che dopo un giorno si trovò misto a cristalli incolori irradianti da un centro dovuti forse ad un eccesso di cloridrato cristallino. Il precipitato amorfo si disciolse in gran parte nell'acido cloridrico.

Col *joduro potassico jodurato* un precipitato rosso-chermes, abbondante, istantaneo, che sembrava amorfo, e che si scioglieva in gran parte nell' eccesso di reagente. Dopo 24 ore questo saggio contenente un eccesso di reattivo mostrò all' osservazione un leggiero precipitato amorfo e dei cristalli fini prismatici aggruppati a fascetti o attorno ad un centro. Se il reagente non fu in eccesso, il precipitato formato in principio stando all'aria sparisce e la soluzione diventa limpida od incolora. Il precipitato potè sempre ottenersi in tal caso per l'aggiunta di nuovo reagente; esso si mostrò poco solubile nell'acido cloridrico a freddo.

Coll'*acido solforico contenente tracce d'acido nitrico* all'istante nulla. Dopo un giorno si osservò coloramento giallognolo e la formazione di una buona quantità di lunghissimi prismi aciculari, isolati e visibili ad occhio nudo. Al microscopio si vedevano oltre a questi prismi delle tavolette romboidali analoghe a quelle del solo cloridrato della base.

L' *acido nitrico* concentrato non diede che una leggiera colorazione gialla, e dopo più giorni nel saggio si trovarono dei cristalli microscopici simili a quelli del cloridrato della base.

L'*acido solforico concetrato* a freddo diede una soluzione appena giallognola. Un giorno dopo l' esame microscopico rivelò la presenza di lunghi prismi intrecciati, molto più corti ma analoghi a quelli avuti col reattivo di Erdmann, insieme a tavole rombodali.

Quando alla soluzione quasi incolora fatta con l'*acido solforico concentrato* si aggiunse un *granellino di bicromato potassico* e si scaldò leggermente si ebbe una colorazione intensa verde-smeraldo.

Quando invece di scaldare si lasciò il miscuglio a sè, si osservò colorazione prima in giallo-rossastro, poi rosso-scuro e poi scaldando leggermente si ottenne il verde. Scaldando prima per qualche tempo a bagno maria la soluzione in acido solforico concentrato si ottenne un leggiero imbrunimento, lasciando raffreddare ed aggiungendo poscia il bicromato si osservò una colorazione rossastra che a caldo passò tosto al verde-smeraldo ed ulteriormente al rosso-cupo (per eccesso di bicromato).

Tutti i saggi fatti con questo estratto (c) furono ripetuti per due volte e sempre cogli stessi risultati.

Se ad un poco di cloridrato impiegato nei saggi precedenti, ovvero a qualcuno dei saggi precedenti stessi si aggiungeva della potassa in eccesso si aveva odore un po' simile alla *conina* e un piccolo precipitato olioso che era visibile al microscopio. Quando una volta riunii poi in un piccolo palloncino i residui dei saggi

fatti coll'estratto (c) e vi aggiunsi potassa in eccesso potei confermare bene l'odore, e mostrare che vi era una base volatile, perchè bastava tenere dentro l'atmosfera del palloncino chiuso una listarella di carta di tornasole rossa per mostrare nettamente la reazione alcalina del vapore che emanava dal liquido.

Da quanto precede intorno a questo estratto alcalino benzinico, possiamo conchiudere che la benzina estrasse un miscuglio di diverse sostanze di cui taluna non venne separata che coll'impiego dell'etere, il quale la tolse alle soluzioni acide. Questa sostanza che l'etere estrasse sembra essere quella a cui è dovuta la riduzione caratteristica del reattivo molibdico, e sembra non essere dotata di proprietà alcaloidee. Ciò che non fu trasportato dall'etere nelle dette condizioni, come lasciasi sospettare e dall'aspetto mostrato dal cloridrato (c) e dal suo comportamento coi reattivi, sembra essere il miscuglio di due basi almeno, di cui almeno una è volatile. Coll'acido fosfomolibdico, coll'acido metatungstico, col joduro mercurico potassico e col cloruro mercurico sembrami che questo cloridrato (c) siasi comportato in modo speciale e diverso dal modo come si comportano gli alcaloidi comuni e le ptomaine del Selmi.

II. Il liquido alcalino, che era stato trattato con benzina, venne poi trattato per tre volte con cloroformio, e il cloroformio ricavato venne evaporato. Il residuo, che era olioso, alcalino, giallo brunastro, si trattò con acqua acidulata d'acido cloridrico. La soluzione cloridrica fu filtrata per filtro bagnato e il filtrato fu svaporato. Si ottenne così un residuo cristallino che al microscopio si mostrava in prismetti a base rettangolare misti a goccioline oliose (provenienti probabilmente dalla scomposizione di un poco di cloridrato). I prismetti talora erano piccoli ed isolati, altre volte erano grandetti ed intrecciandosi circondavano le goccioline oliose.

Le reazioni presentate dalla soluzione di questo cloridrato furono le seguenti:

Coll'*acido fosfomolibdico*. Precipitato *amorfo*, giallo, abbondante. L'ammoniaca v'indusse una tinta fugace azzurra, e la potassa una leggerissima colorazione azzurra.

Coll'acido *metatungstico*. Precipitato che si formò dopo qualche secondo, amorfo, bianco-giallognolo, solubile quasi completamente nell'acido cloridrico.

Coll'acido *solforico concentrato*. Non si ebbe alcuna reazione caratteristica. Quando alla soluzione solforica appenna giallognola

si aggiunse un granellino di bicromato potassico si ottenne un coloramento giallo-rossastro sì a freddo che a caldo.

Col *joduro mercurico-potassico*. Precipitato abbondante caseoso, bianco-giallastro, che restò tale anco dopo 24 ore, solubile nell'alcole ed insolubile nell'acido cloridrico.

Col *joduro cadmico-potassico*. Precipitato analogo al precedente, meno abbondante, insolubile nell'acqua e solubile nell'alcole. Dopo l'aggiunta di questo reagente nel saggio si formarono degli aghetti.

Col *cianuro potassico-argentico*. Precipitato caseoso analogo ai precedenti, abbondante e contenente qualche cosa di granulare. Dopo 24 ore si trovarono nel saggio delle ramificazioni che sembravano formate da piccolissimi cristalli, e il prec. amorfo era in gran parte sparito. L'alcole disciolse ciò che restava del precipitato amorfo. I granelli del prec. granulare sono di forma analoga a quella dei globuli sanguigni visti in sezione trasversale.

Col *ferrocianuro potassico*. Dopo 24 ore solamente prec. sottile che sembrava formato da piccolissime stellette, insolubile nell'acqua e nell'alcole e solubile nell'acido cloridrico.

Col *cloruro di platino*. Solo dopo 24 ore principio di cristallizzazione con aghi fini incrociati e con goccioline oliose aventi nello interno dei cristalli. Per l'aggiunta di una goccia d'alcole al saggio sparirono le gocce e si resero manifesti dei prismi lunghi schiacciati ed obbliqui e poi anco degli aghi fini irradianti da un centro. I cristalli furono sempre quasi insolubili nell'acqua e nell'alcole e solubili nell'acido cloridrico a freddo.

Col *cloruro d'oro*. Precipitato giallo, caseoso, abbondante istantaneo. Dopo 24 ore si osservarono nel saggio dei prismetti gialli, isolati ed incrociati, galleggianti in un liquido giallo ed un leggiero prec. amorfo rossastro (oro?). L' acido cloridrico lasciò insolubile il solo precipitato amorfo.

Col *cloruro mercurico*. Precipitato abbondante, amorfo, bianco giallognolo. Dopo 24 ore, oltre al precipitato amorfo, si osservarono dei lunghissimi prismi che per l'aggiunta di alcole si sciolsero dando origine ad un gran numero di tavolette romboidali. L'acido cloridrico sciolse prima rapidamente il precipitato cristallino, poi gran parte di quello amorfo. Dopo ciò lasciando evaporare il liquido di questo saggio si formarono dei lunghi prismi, i quali si sciolsero per l'aggiunta di nuovo alcole mentre si formarono degli sferocristalli.

Col *bicromato potassico* in soluzione concentrata. Niente di speciale.

Coll'*acido picrico*. Precipitato abbondante, giallo, in parte caseoso e in parte polveroso. Dopo 24 ore si osservarono prismi isolati e corti o a fascetti ed esili, i quali si sciolsero in molta acqua lasciando al loro posto delle goccioline oliose.

Coll'*acido tannico*. Precipitato abbondante bianco amorfo, che si aumentò per l'aggiunta di acido cloridrico. L'aggiunta di molta acqua fece sparire gran parte del precipitato.

Col *joduro di potassio jodurato*. Precipitato abbondante di colore rosso-mattone, in parte polveroso ed in parte a struttura cristallina a crocette. Dopo 24 ore si trovò il colorito sparito e il saggio sparso da grossi cristalli tabulari che si sciolsero nell'alcole con formazione di piccole laminette rettangolari e di qualche stelletta. Dopo 48 ore aggiungendo alcole al saggio si osservarono delle crocette piccole e dei lunghi e grossi prismi che erano impiantati ad irradiazione sopra un nucleo amorfo. L' aggiunta di nuovo alcole sciolse prima la parte amorfa e poi la parte cristallina.

Col *cloruro ferrico* neutro. Colorazione giallo-verdastra e per l'aggiunta di ferricianuro precipitato azzurro.

Coll'*acido nitrico concentrato* e col *reattivo di Erdmann*. Solamente leggiera colorazione giallognola.

Sulla piccola porzioncina che dell' estratto cloroformico restò insolubile nell'acqua acidulata, furono aggiunte poche gocce di acido solforico concentrato e si produsse una soluzione bruno-violetta, di cui una porzioncina fu trattata con acido jodico ed una porzioncina con bicromato potassico. In ambo i casi si osservò che il liquido prese una tinta violaceo-rossastra che poi pel caso dell' acido jodico restò rossastro-chiara, e pel caso del bicromato divenne gialla.

Come si vede il cloroformio estrasse anch'esso una base che si comportò diversamente in confronto alle sostanze estratte dalla benzina. Anco quì saggi appositi dimostrarono che si trattava di qualche base volatile.

III. Il liquido ammoniacale ch' era stato spossato con cloroformio venne trattato con alcole amilico puro. L' estratto amilico alcalino venne ripreso con acqua acidulata cloridrica, la soluzione cloridrica fu trattata a riprese con etere e con benzina e poi svaporata a b. m. Il nuovo residuo fu sciolto in poca acqua e la soluzione acquosa saggiata presentò le seguenti reazioni.

Coll'*acido fosfomolibdico*. Precipitato abbondantissimo giallo amorfo, che divenne verdastro col riposo e che si sciolse nell'ammoniaca con *leggerissima colorazione* azzurra.

Coll'*acido metatungstico*. Precipitato amorfo, bianco giallognolo, che divenne abbondante dopo qualche secondo.

Coll'*acido solforico concentrato*. Soluzione incolora. Per l'aggiunta di bicromato potassico dopo 24 ore si ottenne colorazione *verde-azzurra*.

Coll'*acido nitrico concentrato* e *col reattivo di Erdmann*. Solo colorazione leggermente giallognola.

Col *joduro mercurico-potassico*. Precipitato istantaneo abbondantissimo, amorfo, bianco-rossastro, insolubile nell'acqua e nell'acido cloridrico e solubile nell'alcole.

Col *joduro cadmico-potassico*. Precipitato amorfo, bianco-giallognolo, insolubile nell'alcole. Dopo 24 ore si formarono cristalli aghiformi riuniti attorno ad un centro.

Col *cianuro argentico-potassico*. Precipitato caseoso, bianco-giallognolo. Dopo 24 ore si trovarono nel saggio dei granuli analoghi a quelli dati dallo stesso reagente coll'estrato cloroformico, oltre ad una cristallizzazione incipiente che non progredì ulteriormente.

Col *ferrocianuro potassico*. Lieve intorbidamento e dopo parecchie ore un precipitato sottile, amorfo, insolubile nell'alcole e solubile nell'acido cloridrico.

Col *cloruro di platino*. Precipitato amorfo giallo. Dopo 24 ore si trovarono nel saggio delle goccioline oleose e dei prismetti grossi e isolati o sottili e irradianti da un centro comune. L'alcole non alterò il precipitato. L'acqua in piccola quantità si comportò come l'alcole ma in gran quantità sciolse i cristalli e lasciò il precipitato amorfo che riuscì insolubile nell'acido cloridrico.

Col *cloruro d'oro*. Precipitato abbondantissimo, giallo, sottilissimo, ed amorfo. Dopo 24 ore si trovarono dei prismi esili e di quelli più voluminosi per lo più riuniti a fascetti. L'alcole disciolse i soli prismi esili. L'acido cloridrico disciolse tutti i cristalli e lasciò solo la parte amorfa (oro?).

Col *cloruro mercurico*. Precipitato abbondante, giallastro, amorfo, glutinoso che restò tale anco dopo 24 ore, solubile nell'acido cloridrico.

Col *bicromato potassico* in soluzione concentrata. Precipitato giallo, amorfo, che si fece più abbondante dopo pochi secondi e che restò tale anco dopo 24 ore. L'acido solforico concentrato aggiunto dopo 24 ore a questo saggio lo colorò prima in rossastro e lo sciolse

poi in verde giallognolo, che dopo un quarto d'ora volse all'azzurro.

Coll'*acido picrico*. Leggiero precipitato amorfo. Dopo 24 ore si trovarono dei cristalli prismatici, che si scioglievano in poca acqua lasciando goccioline oliose solubili nell'alcole.

Coll'*acido tannico*. Precipitato giallastro, amorfo, insolubile nell'acido cloridrico e solubilissimo nell'alcole.

Col *cloruro ferrico* neutro. Colorazione gialla-verdastra persistente; per l'aggiunta di ferricianuro potassico si ottenne precipitatto azzurro.

Col *joduro potassico jodurato*. Precipitato abbondante, rosso-giallastro, in parte fioccoso e in parte polveroso. L'eccesso del reagente fece passare il colore del precipitato al rosso-fuoco. Dopo 24 ore il precipitato era divenuto giallo e per l'aggiunta di alcole si sciolse lasciando delle piccole stellettine. Per l'aggiunta di acqua alla soluzione alcolica si rigenerò il precipitato amorfo.

Dalle reazioni esposte sotto III si osserva che una parte di reattivi si comportò coll'estratto amilico come con quello precedente cloroformico, ma che per le differenze osservate molto marcate nell'azione dell'acido solforico concentrato, del cloruro di platino, del cloruro mercurico, del bicromato potassico, dell'acido tannico, dell'joduro di potassio jodurato ed anco un poco del cloruro d'oro, del joduro cadmico-potassico e dell'acido picrico deve ammettersi che l'alcole amilico ha estratto un corpo diverso da quello stato estratto prima del cloroformio. Anco qui si trattò di una sostanza basica, giacchè l'estratto aveva reazione alcalina e l'esperienza inoltre mostrò che questa sostanza basica era pure volatile.

IV. Il liquido che era stato spossato con alcole amilico venne concentrato a bagno maria, mescolato con vetro pesto e disseccato. Durante la disseccazione, benchè essa venisse fatta a bagno maria non bollente, il miscuglio emanava un odore caratteristico e proprio delle sostanze organiche azotate che cominciano a bruciare. Il residuo della evaporazione venne spossato con cloroformio puro e l'estratto cloroformico fu lasciato alla evaporazione spontanea. Successivamente il residuo cloroformico venne trattato con acqua acidulata d'acido cloridrico ove si sciolse completamente dando un liquido giallo-bruno che fu purificato per trattamenti con benzina e con etere. Questi solventi non trasportarono che quantità impercettibili di sostanza e quindi i loro residui furono trascurati. Il liquido acquoso cloridrico così depurato restò colorato, e non cristallizzava per l'evaporazione completa a bagno maria. Posto sulla

lingua si mostrò quasi sciapito, ma produsse intorpidimento della parte toccata. Siccome non credetti di potere spingere oltre la purificazione di questo estratto ne impiegai la soluzione acquosa per esaminarla coi varii reagenti. Ecco quì le reazioni osservate.

Con *acido fosfomolibdico*. Precipitato abbondante, amorfo, giallo. Col riposo divenne verdastro, senza mostrare apparenza cristallina. Per aggiunta di potassa il precipitato divenne azzurro.

Con *acido metatungstico*. Precipitato amorfo, bianco-giallastro. Dopo 2 giorni sembrava che il precipitato si fosse sciolto, ma l'addizione di acqua rigenerò il precipitato amorfo come prima, insolubile nell'alcole.

Con *acido solforico concentrato* la soluzione giallastra divenne giallo bruna e restò tale anco dopo due giorni.

Con *joduro mercurico-potassico*. Precipitato abbondante amorfo, bianco-rossastro, caseoso, che restò tale anco dopo due giorni; insolubile nell' alcole e poco solubile nell' acido cloridrico a freddo.

Con *joduro cadmico-potassico*. Precipitato come il precedente. Dopo 2 giorni si trovarono, oltre al precipitato amorfo, dei cristalli aghiformi riuniti attorno ad un centro. L' alcole lasciò indisciolti il precipitato amorfo e qualcuno dei nuclei con cristalli. L' acido cloridrico sciolse tutto.

Con *cianuro argentico-potassico*. Precipitato leggiero, rossastro, che restò tale anco dopo due giorni, e che non si sciolse nell'alcole.

Con *ferrocianuro potassico*. Precipitato amorfo, in sottili fiocchetti, che restarono tali anco dopo due giorni.

Con *cloruro platinico*. Precipitato abbondante, amorfo, giallo-rossastro, difficilmente soluzione in HCl e solubile in alcole.

Con *cloruro d'oro*. Precipitato abbondante, fioccoso, giallo. Anco dopo 40 ore non si trovò traccia di cristalli. Dopo due giorni l'aggiunta d'acqua produsse un aumento nel precipitato. L' alcole sciolse una parte, e l' acido cloridrico sciolse quasi tutto il precipitato.

Con *cloruro mercurico*. Precipitato abbondante, bianco-rossastro, solubile in molt'acqua e solubilissimo nell'acido cloridrico.

Con *bicromato potassico* in soluzione concentrata. Precipitato abbondante, polverulento, aranciato. Dopo due giorni, per l'aggiunta di una goccia d'acido solforico concentrato al saggio, si ottenne una soluzione verdastra che poi diventò azzurrastra.

Con *acido picrico*. Precipitato abbondantissimo, giallo, amorfo. Dopo 40 ore il precipitato era divenuto oleoso. Era poco solubile nell'alcole e solubilissimo nell'acido cloridrico.

Con *acido tannico*. Lieve intorbidamento che restò tale anco dopo 48 ore. L'aggiunta di acido cloridrico fece aumentare moltissimo il precipitato, che era amorfo e facilmente solubile in alcole.

Con *joduro potassico jodurato*. Precipitato rosso-mattone, solubile in parte nell'eccesso di reagente. L'aggiunta d'alcole dopo due giorni sciolse una parte del precipitato e ne lasciò un'altra parte amorfa che si sciolse per l'aggiunta d'acqua. Dopo tutto ciò sussistette ancora una piccola parte di sostanza insolubile e qualche raro aggruppamento di aghi esili attorno ad un centro. L'acido cloridrico non parve modificare la solubilità.

Con *acido solforico* e *bicromato potassico*, aggiunti successivamente alla soluzione in esame, si ottenne una colorazione giallo-rossastra che dopo due ore diventò verde-giallastra in modo persistente per due giorni Dopo tale tempo attorno attorno al cristallino di bicromato si osservava una colorazione verde-smeraldo intensa, la quale per l'agitazione con uno specillo di vetro passò al giallo verdastro e dopo qualche ora diventò di un verde marcatamente azzurrastro.

Con *acido nitrico* concentrato e con il *reattivo di Erdmann* si ottenne solo colorazione giallastra persistente anco dopo due giorni.

Da quanto appare da quest'ultime reazioni indicate sotto IV, il cloroformio agendo sul residuo alcalino finale disseccato con vetro pesto, estrasse una sostanza speciale che si avvicina a quella estratta prima dell'alcole amilico, ma che se ne distingue per le reazioni avute con il joduro cadmico-potassico, con quello mercurico-potassico, col cianuro argentico-potassico, col cloruro di platino, col cloruro d'oro, coll'acido tannico e col joduro potassico jodurato.

Esperienze fisiologiche sulle rane.

Siccome per fare i saggi precedenti non vennero impiegate completamente le soluzioni dei cloridrati, mi proposi di esaminare con quel tanto di residui che io possedeva, l'azione sulle rane.

Le esperienze furono eseguite alla mia presenza dal gentilissimo Dottor Miglioranza assistente alla cattedra di Fisiologia nel laboratorio dell'Ill. prof. Lussana.

Gli estratti sottoposti ad esperimenti furono: 1° quello benzinico alcalino depurato indicato sotto I; 2° quello cloroformico al-

calino indicato sotto II; 3° quello amilico indicato sotto III; 4° quello cloroformico finale indicato sotto IV. Come si trattava di piccolissime quantità io non potei tener dietro precisamente alle dosi di cloridrati injettate; però è certo che dovevasi trattare di frazioni di un centigramma di sostanze disciolte in acqua distillata. Le soluzioni erano pressochè neutre o leggerissimamente acide.

Per avere un' esperienza di confronto fu fatta prima ad una rana un'iniezione colla stessa acqua distillata che servì a fare le soluzioni dei cloridrati. Immediatamente dopo furono fatte le injezioni sottocutanee a cinque altre rane che portavano tutte i contrassegni I, II, III, IV, IV' corrispondentemente alle soluzioni iniettate. Della IV soluzione furono fatte due iniezioni (IV e IV'), perchè la 1ª di esse, in seguito a movimenti fatti dalla rana, non era andata bene e mi erano venuti dei dubbii sul risultato, inoltre la IV soluzione era la sola che trovavasi in tal quantità da permettere una 2ª iniezione.

In tutti i casi, meno che nella prova in bianco, si osservò che poco dopo l' iniezione si avverava nelle rane per parecchi minuti un aumento nella frequenza di respirazione e poi un abbattimento non molto spinto. Però le rane segnate con I e II dopo mezz' ora erano ritornate allo stato normale, mentre nella rana segnata con III a cui era stato iniettato l' estratto amilico, oltre l' aumento della respirazione e l' abbattimento successivo, dopo 15 a 20 minuti si osservò emissione delle feci, estensione molto marcata nelle pareti addominali, poi una piccola eccitazione nervosa specialmente agli arti posteriori e finalmente il ritorno allo stato normale. Le rane segnate con IV e IV' alle quali era stato iniettatto l' ultimo estratto cloroformico, dopo di avere mostrato come si disse un leggiero aumento nella frequenza respiratoria, durarono in perfetta immobilità con intorpidimento agli arti, con dilatazione alla pupilla e dopo quaranta minuti erano morte restando nella posizione primitiva. I movimenti cardiaci seguitarono in queste rane per una mezz'ora ancora dopo la morte.

Cosicchè di tutti gli estratti iniettati produsse qualche disturbo quello amilico e riuscì letale quello cloroformico finale.

Dalle esperienze che ho raccolto in questa nota si può venire alle seguenti conclusioni:

1° Che, seguendo sul liquido in esame il processo Dragendorff per l'estrazione degli alcaloidi dai visceri, furono ottenuti estratti capaci di fornire le reazioni generali degli alcaloidi (specialmente

l'estratto amilico e i due cloroformici) e talune reazioni speciali non proprie agli alcaloidi vegetali nè alle ptomaine del Selmi (specialmente per le reazioni osservate coll'estratto benzinico alcalino).

2° Che le sostanze aventi reazioni di alcaloidi estratte col detto processo furono *parecchie*, e se non si vuol tenere conto delle reazioni presentate dell'estratto benzinico acido coll'acido fosfomolibdico, col cloruro d'oro e coll'acido picrico, si può dire che esse furono trasportate *solo* dalla soluzione alcalina mediante tutti i solventi impiegati.

3° Che tra le sostanze estratte taluna riuscì volatile, oliosa, dotata di forte reazione alcalina, di odore simile a quello della conina e capace di dare dei sali cristallizzabili.

4° Che solo l'estratto cloroformico finale (IV) riuscì letale sulle rane, mentre si trovarono pochissimo o nulla nocivi gli altri estratti. Sul proposito è da osservarsi che il veleno che si estrarrebbe coll'ultimo impiego del cloroformio seguendo il processo Dragendorff sarebbe la curarina. Ora per questa sostanza Voisin e Lionville dicono che volendo controllare coi reattivi chimici gli effetti fisiologici per verificarne l'esistenza non si riesce a verun risultato che sia di qualche valore, per cui farà di uopo valersi soltanto degli sperimenti sugli animali (1). D'altra parte la reazione sola speciale della curarina è quella coll'acido solforico puro con cui dà una colorazione azzurra, specialmente se accompagnata da quella col bicromato potassico e l'acido solforico d'onde si svilupperebbe un bel viola. Io nell'estratto cloroformico (IV) non potei osservare la colorazione azzurra coll'acido solforico essendochè la soluzione sottoposta al saggio era colorata in giallo e poi per l'azione dell'acido solforico passò al bruno; quanto alla reazione con bicromato ed acido solforico ebbi *l'azzurro* invece del viola, e quanto ai fenomeni fisiologici ebbi tutti i caratteri dell'avvelenamento con curare (2). Dopo questo trovando in una perizia chimico-legale il comportamento speciale del curare sia chimicamente che fisiologicamente chi può dedurre che la morte fu prodotta dalla curarina?

5° Che la reazione speciale data coll'acido fosfomolibdico e poi

(1) V. Enc. ch. di Selmi vol. V. 362.

(2) V. Enc. ch. di Selmi vol. V. 363. Analoghe osservazioni furono fatte dal prof. A. Moriggia operando sugli *estratti cadaverici*. V. Gaz. ch. t. V, 472 e t. VI, 319.

con l'ammoniaca o con la potassa, nel caso da me esaminato, non devesi attribuire alle sostanze estratte dalla soluzione alcalina, ma a quelle avute coi varii solventi e principalmente coll' etere dai liquidi acidi. Infatti essa reazione si presentò nei primi estratti acidi, i quali non mostrarono quasi del tutto reazioni degli alcaloidi, e se l'abbiamo visto presentarsi nei primi saggi dell'estratto alcalino benzinico grezzo è stato perch'esso non era ancora purificato. Ed in vero quando tale estratto grezzo venne trattato in soluzione acida con benzina e con etere, lasciò a questi solventi la più gran parte della sostanza che dà la reazione caratteristica coll'acido fosfomolibdico, cedendo alla sola benzina (e non all'etere) piccola quantità di sostanze dotate delle reazioni generali degli alcaloidi. Probabilmente l' analoga reazione ottenuta da Rörsch e Fassbender (1) da Schwanert (2) e da altri in analoghe ricerche si dovette ad incompleta purificazione degli estratti.

6. Delle sostanze estratte, nel mio caso, talune almeno non sono alterabili per l'azione dell'acido solforico concentrato a b. m. ed infatti si poterono riavere reazioni [V. il saggio con acido solforico concentrato fatto coll'estratto benzinico alcalino (c)] dopo di avere fatto agire sopra il saggio l'acido solforico concentrato nelle dette condizioni.

Prima di pubblicare queste ricerche ho voluto accertarmi sulla natura delle sostanze alcaloidee che avrebbero potuto essere state somministrate all' ammalata antecedentemente alla estrazione del liquido da me esaminato. Il gentilissimo Dr. Maggia nelle ultime notizie fornitemi mi diceva che il medico curante nei primi tempi della gravidanza aveva assoggettato l'ammalata all' azione del bisolfato di chinina, e che egli quando ebbe quella donna sotto la sua osservazione non credette opportuna che una cura sedativa, la quale si restrinse ad una mistura aromatica laudanata ed al cloridrato di morfina che venne impiegato alla dose di un centigramma per tre volte nei tre giorni precedenti a quello della morte.

Queste notizie che mi furono date posteriormente alle esperienze da me fatte, mi avrebbero dovuto condurre a fare ricerche speciali per la *morfina* ed anco per la *chinina*, benchè quest' ultima base fosse stata somministrata nei primi tempi della gravidanza e, come ebbi a sapere dallo stesso Dr. Maggia, fosse stata

(1) Berl. Berichte, 1874, p. 1064.
(2) Berl. Berichte, 1874, p. 1332.

accompagnata nella somministrazione con purgativi oliosi e salini, i quali dovettero impedirne in gran parte l'assorbimento.— Ora, benchè le cennate notizie venissero a gettare dei dubbii sulle deduzioni delle mie esperienze, io credo di poterli dissipare avuto riguardo che nè della morfina, nè della chinina si ebbero reazioni speciali. Tutt'al più v' ha da aggiungere alle deduzioni anzidette che la formazione delle sostanze alcaloidee da me riscontrate potè essere *per poco* influenzata dalla presenza dei detti alcaloidi o dei prodotti provenienti dalla loro trasformazione nell' organismo se pure ancora vi sussistevano. E dico *per poco*, giacchè per la chinina dopo tanto tempo dalla sua ingestione non si poteva avere una grande influenza, e per la morfina l'influenza potè essere realmente poco, avuto riguardo alla piccola dose che ne fu somministrata, specialmente che la quantità di sostanze alcaloidee da me incontrate in 30 a 35 gr. di liquido con quella che si doveva trovare nel rimanente di liquido (circa 5 chilogr.), che restò nella cavità addominale è *enorme* rispetto alla dose delle sostanze influenzanti.

Esclusa in tal modo la possibilità che le reazioni trovate fossero dovute alla presenza degli alcaloidi stati somministrati, esclusa anco la possibilità della presenza di altri alcaloidi vegetali perchè non furono somministrati e perchè non furono riscontrate mai tutte le reazioni di un solo degli alcaloidi conosciuti, io attribuisco le reazioni avute a sostanze alcaline, venefiche o no, formatesi nell'organismo di quella donna incinta, nello stato patologico in cui trovavasi. Sostanze, che somigliano per certe reazioni agli alcaloidi cadaverici del Selmi e che stavolta vennero estratte non seguendo il processo Stas-Otto ma quello di Dragendorff, non da sostanze cadaveriche ma da un liquido che fu cavato *durante vita* e che se entrò in putrefazione ciò avvenne dentro la cavità addominale della incinta.

Tutto questo dà una grande importanza ed in parte una conferma ad un'ultima considerazione che il Selmi fece in una nota « Sulla genesi degli alcaloidi venefici che si formano nei cadaveri (1) » là dove scrive quanto appresso:

« La formazione di alcaloidi venefici dalla putrefazione degli albuminoidi è credibile che pure avvenga nell'economia animale, allorquando per certe influenze succede un'alterazione più o meno profonda in alcuni organi, nel fluido sanguigno ed in altri umori,

(1) Rendiconti dell'Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna— Sessione 12 dicembre 1878.

e che da ciò ne succedano quegli avvelenamenti interni tanto perniciosi da produrre effetti letali. »

Però risulta anco dalle mie ricerche come sia stato finora troppo esteso il significato della parola « ptomaine » usata per sostanze che presentano bensì dei caratteri generali comuni, ma che pure possiedono spesso dei caratteri fisici, chimici e fisiologici differenti, e come oramai sia desiderabile un esame più attento che conduca ad una vera definizione di tali composti.

Sono dolente di non avere avuto a mia disposizione il resto di liquido che fu trovato nella cavità addominale quando venne fatta la sezione cadaverica della incinta, perchè certamente sarei stato fortunato di potere determinare la composizione elementare, se non di tutti, almeno di taluno dei prodotti in cui m'imbattei.

Una deduzione da farsi in seguito alle mie esperienze è quella che non tutte le sostanze alcaloidee che io incontrai riuscirono venefiche, e se si vuole ammettere che le sostanze da me estratte siano state dello stesso genere che le ptomaine del Selmi, i miei risultati non concordano con quelli pubblicati recentissimamente dai prof. C. Giannetti ed A. Corona (1) che in modo assoluto conchiudono con dire « *Gli alcaloidi cadaverici o ptomaine del Selmi sono venefici in alto grado* » sensa pensare da una parte alla diversità delle sostanze che si ottengono in tali ricerche secondo le condizioni in cui si trovano le materie originarie e in cui si fa l'estrazione, e dall'altra al fatto che il Selmi stesso à riscontrato talora delle ptomaine non venefiche.

Nel finire questa mia nota debbo accennare ad una memoria pubblicata nei Compt. rendus t. XCI, p. 390, da G. Bergeron ed L. L'Hote « *Sur les inconvénients que présente, au point de vue des réactions physiologiques, dans les cas d'empoisonnement par la morphine, la substitution de l' alcool amylique à l' éther dans le procédé de Stas* » Costoro si fanno la domanda se l'azione venefica delle ptomaine del Selmi non fosse dovuta in parte all'alcoole amilico (impuro di alcole butilico) impiegato nell'estrazione.—Le mie esperienze hanno mostrato che l'estratto amilico purificato, e tale quale lo impiegai, riuscì pressochè innocuo alle rane, mentre riuscì velenosissimo l'estratto cloroformico. Quindi non sussiste il dubbio che si muovono i detti esperimentatori.

Un dubbio che mi nasce intorno alla natura dell'estratto clo-

(1) Mem. lette all'Accad. delle Scienze dell'Istituto di Bologna, XIX adunanza 1880.

roformico venefico da me avuto, che si comportò come la curarina, è quello che esso fosse stato costituito da ciò che il Bergmann chiama col nome di *Veleno putrido*, ma il Dragendorff sul proposito accenna (1) che il veleno putrido del Bergmann non è tolto coi solventi ordinarii nè alle soluzioni acide, nè alle alcaline, nè viene estratto col processo ch'egli consiglia per isolare la curarina e che io seguii.

Padova, 1880.

(1) Traité de toxicolog. trad. par Ritter. pag. 359.

Intorno all'azione dell'idrogeno nascente sui nitrili;

di P. SPICA.

In continuazione del lavoro « *sulle ammine corrispondenti all'alcole α-toluico* » pubblicato in questa Gazzetta nel novembre u. s. io ho voluto esaminare l'azione dell'idrogeno nascente, prodotto dallo zinco ed acido cloridrico, sui nitrili benzoico e propionico e sui loro composti coll'idrogeno solforato. Richiedendosi ancora qualche tempo per completare le esperienze che ho istituite mi limito per ora a pubblicare i risultati avuti riducendo il benzonitrile e mi riserbo a riunire tutti i fatti dettagliatamente in una prossima nota.

L'azione dello zinco ed acido cloridrico in presenza di acqua ed alcole esercitandosi sul benzonitrile lo ha trasformato in *mono-*, *di-* e *tri-benzilammina* e si è generata contemporaneamente dell'ammoniaca. Questi composti furono identificati pei caratteri dei cloridrati e per le analisi dei cloroplatinati.

Il cloridrato di monobenzilammina fonde a 235-240°, quello di dibenzilammina a 255-256° (come aveva trovato Limpricht) e quello di tribenzilammina a 227-228°.

Da gr. 20 di benzonitrile si ottennero gr. 7,4 di cloridrato di dibenzilammina (cioè circa il 37,5 %), gr. 2,3 di cloridrato di monobenzilammina (cioè circa l'11,5 %), poca quantità (gr. 0,2 circa) di cloridrato di tribenzilammina e gr. 1,5 di cloridrato d'ammoniaca.

Questi fatti, analoghi a quelli da me osservati pel nitrile α-toluico, mostrano o che la reazione di Mendius non è così semplice com'egli

la spiega o che per lo meno in certe condizioni, poco diverse da quelle in cui quel chimico operò, può la riduzione fornire risultati molto diversi da quelli che il Mendius ottenne.

Io tendo ad ammettere la prima di queste due congetture avuto riguardo al fatto che il Mendius (1) nelle riduzioni fatte pare abbia ottenuto sempre del cloruro ammonico insieme al cloridrato di ammina. Giusta l'equazione data dal Mendius:

$$C_n H_{2n-1} N + H_4 = C_n H_{2n+1} NH_2$$

la formazione del cloruro ammonico non dovrebbe aver luogo

Palermo, ottobre 1880.

Nota sull'ossidazione dell'etere metilico del paraxilenol;

di F. CANZONERI.

In seguito allo studio alcuni mesi addietro fatto dal prof. Paternò e da me sull'ossidazione degli eteri metilico ed etilico dei due timoli, cristallizzato e sintetico, (Gaz. ch.t. IX, pag. 455), ho voluto vedere come si comporta l'etere metilico del paraxilenol quando venga similmente ossidato, e ciò allo scopo di potere trarre qualche conseguenza dal confronto di questi coi risultati ottenuti nelle esperienze sopra citate.

Sono partito da 30 gr. di paraxilenolo che ho trasformato in etere metilico col solito metodo: l'ho distillato ed ho posto a bollire col miscuglio nitrico (4 vol. di acqua per 1 di ac. nitrico) la porzione che passò a 192-196°. L' etere metilxilenolico bolle a 194°. (Jacobsen, Berichte, t XI, p. 24).

L'ossidazione è avvenuta piuttosto rapidamente, ma quando tutto l'olio era già scomparso (dopo due giorni di scaldamento) la sostanza cristallizzata depostasi per il raffreddamento delle acque nitriche era scarsissima, e solo dopo un giorno di riposo si depositò ancora una altra porzione di una sostanza bianca costituita di piccoli cristalli che si aggruppavano a stelle.

La sostanza cristallizzata depostasi era il miscuglio di due o più

(1) Ann. der ch. t. 121, p. 133.

acidi: il suo punto di fusione infatti oscillava fra i 150 e i 180°, però sia pel grado istesso di solubilità che questi acidi hanno in tutti i solventi, sia perchè la loro quantità non mi permetteva molti tentativi, ho trovato difficile la loro completa separazione e solo dopo numerosissime cristallizzazioni frazionate dall'acqua bollente sono riuscito ad ottenere due porzioni estreme di cui il punto di fusione è abbastanza staccato. La 1ª, meno solubile, fonde a 172-174°, la 2ª a 156-160°. La prima cristallizza in aghi fini e trasparenti che si agglomerano in massa soffice come il cotone, (1) contiene azoto ed è solubilissima in tutti i solventi, meno l'acqua, che la scioglie all' ebollizione. La seconda si presenta in piccoli cristalli mal definiti, ha le stesse solubilità e contiene solo tracce di azoto.

Una combustione della prima porzione mi ha fornito risultati vicini alla composizione dell'acido ossimetilnitrotoluico, ma che pur tuttavia ne differiscono ancora per l'uno per 100 circa di carbonio in più, e per una corrispondente quantità d'idrogeno: della seconda porzione non ne ho avuto tanta quantità da poterla analizzare.

Dopo tutto, credo poter conchiudere: Che, quantunque questi due acidi non sieno ancora bene isolati, pure è molto probabile ch'essi sieno: il primo l'acido ossimetilnitrotoluico: $C_6H_2\overset{(2)}{NO_2}\overset{(1)}{OCH_3}\overset{(4)}{COOH}\,CH_3$ ottenuto da Paternò e me (Gaz. ch loc. cit) fus. a 173-175°, ed il secondo l' acido ossimetiltoluico $C_6H_3\overset{(2)}{OCH_3}\overset{(4)}{COOH}\overset{(1)}{CH_3}$, fus. a 156° ottenuto da Rossler e Gerichten (Berichte, t. XI, p. 1587).

L'acido ossimetiltoluico ottenuto da Schall (Berichte t. XII p. 816) $C_6H_3\overset{(2)}{OCH_3}\overset{(1)}{COOH}\overset{(4)}{CH_3}$ fonde a 130°.

Qualche altra cristallizzazione basterebbe per separare completamente questi due acidi, ma disgraziatamente per difetto di sostanza non posso, almeno per ora, seguitare questo lavoro; non dubito però che partendo da maggior quantità di paraxilenol si possa arrivare, mediante ripetute cristallizzazioni, ad isolarli completamente.

Se ciò fosse vero l'etere metilico del paraxilenolo, sottoposto all'ossidazione, nelle stesse condizioni, non si comporterebbe completamente come l'etere metilico del timol naturale: sarebbe invece più ossidabile di quest'ultimo e meno del corrispondente etere del canfotimol.

Palermo, settembre, Laboratorio di chimica.

(1) La medesima cristallizzazione presenta l'acido ossimetilnitrotoluico (Paternò e Canzoneri Gaz. ch. t. IX, p. 455).

Studî sul potere rotatorio dei derivati della santonina;

di G. CARNELUTTI e R. NASINI.

I.

Quella sostanza che nei suoi derivati offre il maggior numero di composti dotati di potere rotatorio è certamente la santonina. Difatti tutta la serie di santonine isomere, tutti g'i acidi che ne risultano, i loro eteri, sali, derivati alogenici ecc. ecc., deviano tutti più o meno o a destra o a sinistra il piano della luce polarizzata. Noi abbiamo perciò creduto di un certo interesse studiare le alterazioni che subisce il potere rotatorio, quando da un derivato della santonina si passa ad un altro.

Già parecchie volte sono stati fatti dei tentativi per indagare se esistano delle relazioni fra il potere rotatorio molecolare dei composti isomeri e dei derivati di una medesima sostanza. Per potere rotatorio molecolare, secondo Mulder s'intende la deviazione osservata per pesi di sostanze proporzionali ai respettivi pesi molecolari, oppure più generalmente il prodotto del potere specifico rotatorio per il peso molecolare e diviso per 100 onde non avere dei numeri troppo elevati e per rendere meno evidenti gli errori di osservazione.

Già fino dal 1850 Wilhelmy (1) aveva proposto di studiare i rapporti esistenti fra il peso molecolare d'una sostanza ed il suo potere rotatorio. Egli faceva le determinazioni prendendo delle soluzioni che contenevano quantità in peso delle diverse sostanze proporzionali al peso molecolare. Le determinazioni fatte da lui non dettero resultati soddisfacenti, nè del resto potevano darli, giacchè molte delle sostanze da lui impiegate erano dei miscugli e molte altre non le ebbe a quello stato di purezza che richiedono tali lavori.

Hoppe-Seyler nel 1863 (Journ. für prakt. Chemie Bd. 89, p. 275) paragonò il potere rotatorio molecolare dell'acido colalico, con quello di alcuni dei suoi sali ed eteri composti, e trovò che tutti lo pos-

(1) Pogg. Ann. 81, 527.

sedevano in grado minore dell'acido : constatò per altro che le variazioni non obbedivano a nessuna legge.

Più tardi Mulder emise la ipotesi che le sostanze attive debbano il loro potere rotatorio a certi radicali contenuti nella loro molecola. Questi nelle reazioni si verrebbero ad aggruppare diversamente formando dei nuovi nuclei attivi, il cui potere rotatorio sarebbe in numeri pari un multiplo di quello del radicale attivo originario. Egli credette di trovare per un gran numero di sostanze alcune relazioni; ma non riuscì però a dimostrare colla voluta esattezza la supposta sua legge.

Krecke nel 1872 estese tali studî (Iourn. f. prakt. Chem. Vol. 5, pag. 6) determinando egli stesso il potere rotatorio di molte sostanze, e per molte altre basandosi sulle determinazioni fatte da altri esperimentatori. Dietro i resultati dei suoi calcoli, egli credette di potere stabilire le seguenti suoi leggi:

I. Quando un corpo attivo entra in combinazione con un inattivo, oppure viene modificato dagli agenti chimici, il potere specifico molecolare o resta inalterato, o viene modificato in modo, che il potere rotatorio molecolare della nuova sostanza è un semplice multiplo della sostanza primitiva.

II. I corpi isomeri hanno poteri rotatorî molecolari, che sono multipli di un medesimo numero.

Nelle conclusioni del suo lavoro Krecke tentò di dare una spiegazione fisica della seconda delle due leggi. Egli ammette che i composti isomeri non siano che la riunione di un determinato numero di molecole, dotate tutte di potere rotatorio uguale, ma di segno diverso: la diversa proporzione secondo la quale queste molecole si riunirebbero per dare luogo agli isomeri, spiegherebbe evidentemenente la legge.

Però se i numeri dati da Krecke soddisfano discretamente per certe sostanze, come per alcuni idrati di carbonio, per altre molte invece non lasciano intravvedere nessuna legge. Inoltre egli trascurò di tener conto della influenza che ha il solvente inattivo, e concentrazione delle soluzioni sul potere rotatorio specifico, come gli fu fatto osservare da Oudermans jun. (Ann. Chem. Pharm. 116. 65.)

Landolt con esperienze esatte (Ber. der. Chem. Gesellsch. Vol. VI pag. 1073,) volle assoggettare ad un rigoroso esame le leggi dei multipli di Mulder e Krecke. Egli fece oggetto dei suoi studi l'acido tartarico ed i tartrati, ed arrivò a dei numeri che si accordarono sufficientemente colla prima delle leggi di Krecke. Però da Oudemans jun. gli furono mosse obiezioni in proposito, e Landolt stesso

con l'ammoniaca o con la potassa, nel caso da me esaminato, non devesi attribuire alle sostanze estratte dalla soluzione alcalina, ma a quelle avute coi varii solventi e principalmente coll' etere dai liquidi acidi. Infatti essa reazione si presentò nei primi estratti acidi, i quali non mostrarono quasi del tutto reazioni degli alcaloidi, e se l'abbiamo visto presentarsi nei primi saggi dell'estratto alcalino benzinico grezzo è stato perch'esso non era ancora purificato. Ed in vero quando tale estratto grezzo venne trattato in soluzione acida con benzina e con etere, lasciò a questi solventi la più gran parte della sostanza che dà la reazione caratteristica coll'acido fosfomolibdico, cedendo alla sola benzina (e non all'etere) piccola quantità di sostanze dotate delle reazioni generali degli alcaloidi. Probabilmente l' analoga reazione ottenuta da Rörsch e Fassbender (1) da Schwanert (2) e da altri in analoghe ricerche si dovette ad incompleta purificazione degli estratti.

6. Delle sostanze estratte, nel mio caso, talune almeno non sono alterabili per l'azione dell'acido solforico concentrato a b. m. ed infatti si poterono riavere reazioni [V. il saggio con acido solforico concentrato fatto coll'estratto benzinico alcalino (c)] dopo di avere fatto agire sopra il saggio l'acido solforico concentrato nelle dette condizioni.

Prima di pubblicare queste ricerche ho voluto accertarmi sulla natura delle sostanze alcaloidee che avrebbero potuto essere state somministrate all' ammalata antecedentemente alla estrazione del liquido da me esaminato. Il gentilissimo Dr. Maggia nelle ultime notizie fornitemi mi diceva che il medico curante nei primi tempi della gravidanza aveva assoggettato l'ammalata all' azione del bisolfato di chinina, e che egli quando ebbe quella donna sotto la sua osservazione non credette opportuna che una cura sedativa, la quale si restrinse ad una mistura aromatica laudanata ed al cloridrato di morfina che venne impiegato alla dose di un centigramma per tre volte nei tre giorni precedenti a quello della morte.

Queste notizie che mi furono date posteriormente alle esperienze da me fatte, mi avrebbero dovuto condurre a fare ricerche speciali per la *morfina* ed anco per la *chinina*, benchè quest' ultima base fosse stata somministrata nei primi tempi della gravidanza e, come ebbi a sapere dallo stesso Dr. Maggia, fosse stata

(1) Berl. Berichte, 1874, p. 1064.
(2) Berl. Berichte, 1874, p. 1332.

accompagnata nella somministrazione con purgativi oliosi e salini, i quali dovettero impedirne in gran parte l'assorbimento.— Ora, benchè le cennate notizie venissero a gettare dei dubbii sulle deduzioni delle mie esperienze, io credo di poterli dissipare avuto riguardo che nè della morfina, nè della chinina si ebbero reazioni speciali. Tutt'al più v' ha da aggiungere alle deduzioni anzidette che la formazione delle sostanze alcaloidee da me riscontrate potè essere *per poco* influenzata dalla presenza dei detti alcaloidi o dei prodotti provenienti dalla loro trasformazione nell' organismo se pure ancora vi sussistevano. E dico *per poco*, giacchè per la chinina dopo tanto tempo dalla sua ingestione non si poteva avere una grande influenza, e per la morfina l'influenza potè essere realmente poco, avuto riguardo alla piccola dose che ne fu somministrata, specialmente che la quantità di sostanze alcaloidee da me incontrate in 30 a 35 gr. di liquido con quella che si doveva trovare nel rimanente di liquido (circa 5 chilogr.), che restò nella cavità addominale è *enorme* rispetto alla dose delle sostanze influenzanti.

Esclusa in tal modo la possibilità che le reazioni trovate fossero dovute alla presenza degli alcaloidi stati somministrati, esclusa anco la possibilità della presenza di altri alcaloidi vegetali perchè non furono somministrati e perchè non furono riscontrate mai tutte le reazioni di un solo degli alcaloidi conosciuti, io attribuisco le reazioni avute a sostanze alcaline, venefiche o no, formatesi nell'organismo di quella donna incinta, nello stato patologico in cui trovavasi. Sostanze, che somigliano per certe reazioni agli alcaloidi cadaverici del Selmi e che stavolta vennero estratte non seguendo il processo Stas-Otto ma quello di Dragendorff, non da sostanze cadaveriche ma da un liquido che fu cavato *durante vita* e che se entrò in putrefazione ciò avvenne dentro la cavità addominale della incinta.

Tutto questo dà una grande importanza ed in parte una conferma ad un'ultima considerazione che il Selmi fece in una nota « Sulla genesi degli alcaloidi venefici che si formano nei cadaveri (1) » là dove scrive quanto appresso:

« La formazione di alcaloidi venefici dalla putrefazione degli albuminoidi è credibile che pure avvenga nell'economia animale, allorquando per certe influenze succede un'alterazione più o meno profonda in alcuni organi, nel fluido sanguigno ed in altri umori,

(1) Rendiconti dell'Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna— Sessione 12 dicembre 1878.

e che da ciò ne succedano quegli avvelenamenti interni tanto perniciosi da produrre effetti letali. »

Però risulta anco dalle mie ricerche come sia stato finora troppo esteso il significato della parola « ptomaine » usata per sostanze che presentano bensì dei caratteri generali comuni, ma che pure possiedono spesso dei caratteri fisici, chimici e fisiologici differenti, e come oramai sia desiderabile un esame più attento che conduca ad una vera definizione di tali composti.

Sono dolente di non avere avuto a mia disposizione il resto di liquido che fu trovato nella cavità addominale quando venne fatta la sezione cadaverica della incinta, perchè certamente sarei stato fortunato di potere determinare la composizione elementare, se non di tutti, almeno di taluno dei prodotti in cui m'imbattei.

Una deduzione da farsi in seguito alle mie esperienze è quella che non tutte le sostanze alcaloidee che io incontrai riuscirono venefiche, e se si vuole ammettere che le sostanze da me estratte siano state dello stesso genere che le ptomaine del Selmi, i miei risultati non concordano con quelli pubblicati recentissimamente dai prof. C. Giannetti ed A. Corona (1) che in modo assoluto conchiudono con dire « *Gli alcaloidi cadaverici o ptomaine del Selmi sono venefici in alto grado* » sensa pensare da una parte alla diversità delle sostanze che si ottengono in tali ricerche secondo le condizioni in cui si trovano le materie originarie e in cui si fa l'estrazione, e dall'altra al fatto che il Selmi stesso à riscontrato talora delle ptomaine non venefiche.

Nel finire questa mia nota debbo accennare ad una memoria pubblicata nei Compt. rendus t. XCI, p. 890, da G. Bergeron ed L. L'Hote « *Sur les inconvénients que présente, au point de vue des réactions physiologiques, dans les cas d'empoisonnement par la morphine, la substitution de l' alcool amylique à l' éther dans le procédé de Stas* » Costoro si fanno la domanda se l'azione venefica delle ptomaine del Selmi non fosse dovuta in parte all'alcoole amilico (impuro di alcole butilico) impiegato nell'estrazione.—Le mie esperienze hanno mostrato che l'estratto amilico purificato, e tale quale lo impiegai, riuscì pressochè innocuo alle rane, mentre riuscì velenosissimo l'estratto cloroformico. Quindi non sussiste il dubbio che si muovono i detti esperimentatori.

Un dubbio che mi nasce intorno alla natura dell'estratto clo-

(1) Mem. lette all'Accad. delle Scienze dell'Istituto di Bologna, XIX adunanza 1880.

roformico venefico da me avuto, che si comportò come la curarina, è quello che esso fosse stato costituito da ciò che il Bergmann chiama col nome di *Veleno putrido*, ma il Dragendorff sul proposito accenna (1) che il veleno putrido del Bergmann non è tolto coi solventi ordinarii nè alle soluzioni acide, nè alle alcaline, nè viene estratto col processo ch'egli consiglia per isolare la curarina e che io seguii.

Padova, 1880.

(1) Traité de toxicolog. trad. par Ritter. pag. 359.

Intorno all'azione dell'idrogeno nascente sui nitrili;

di P. SPICA.

In continuazione del lavoro « *sulle ammine corrispondenti all'alcole α-toluico* » pubblicato in questa Gazzetta nel novembre u. s. io ho voluto esaminare l'azione dell'idrogeno nascente, prodotto dallo zinco ed acido cloridrico, sui nitrili benzoico e propionico e sui loro composti coll'idrogeno solforato. Richiedendosi ancora qualche tempo per completare le esperienze che ho istituite mi limito per ora a pubblicare i risultati avuti riducendo il benzonitrile e mi riserbo a riunire tutti i fatti dettagliatamente in una prossima nota.

L'azione dello zinco ed acido cloridrico in presenza di acqua ed alcole esercitandosi sul benzonitrile lo ha trasformato in *mono-*, *di-* e *tri-benzilammina* e si è generata contemporaneamente dell'ammoniaca. Questi composti furono identificati pei caratteri dei cloridrati e per le analisi dei cloroplatinati.

Il cloridrato di monobenzilammina fonde a 235-240°, quello di dibenzilammina a 255-256° (come aveva trovato Limpricht) e quello di tribenzilammina a 227-228°.

Da gr. 20 di benzonitrile si ottennero gr. 7,4 di cloridrato di dibenzilammina (cioè circa il 37,5 %), gr. 2,3 di cloridrato di monobenzilammina (cioè circa l'11,5 %), poca quantità (gr. 0,2 circa) di cloridrato di tribenzilammina e gr. 1,5 di cloridrato d'ammoniaca.

Questi fatti, analoghi a quelli da me osservati pel nitrile α-toluico, mostrano o che la reazione di Mendius non è così semplice com'egli

la spiega o che per lo meno in certe condizioni, poco diverse da quelle in cui quel chimico operò, può la riduzione fornire risultati molto diversi da quelli che il Mendius ottenne.

Io tendo ad ammettere la prima di queste due congetture avuto riguardo al fatto che il Mendius (1) nelle riduzioni fatte pare abbia ottenuto sempre del cloruro ammonico insieme al cloridrato di ammina. Giusta l'equazione data dal Mendius:

$$C_n H_{2n-1} N + H_4 = C_n H_{2n+1} NH_2$$

la formazione del cloruro ammonico non dovrebbe aver luogo

Palermo, ottobre 1880.

Nota sull'ossidazione dell'etere metilico del paraxilenol;

di F. CANZONERI.

In seguito allo studio alcuni mesi addietro fatto dal prof. Paternò e da me sull'ossidazione degli eteri metilico ed etilico dei due timoli, cristallizzato e sintetico, (Gaz. ch.t. IX, pag. 455), ho voluto vedere come si comporta l'etere metilico del paraxilenol quando venga similmente ossidato, e ciò allo scopo di potere trarre qualche conseguenza dal confronto di questi coi risultati ottenuti nelle esperienze sopra citate.

Sono partito da 30 gr. di paraxilenolo che ho trasformato in etere metilico col solito metodo: l'ho distillato ed ho posto a bollire col miscuglio nitrico (4 vol. di acqua per 1 di ac. nitrico) la porzione che passò a 192-196°. L' etere metilxilenolico bolle a 194°. (Jacobsen, Berichte, t XI, p. 24).

L'ossidazione è avvenuta piuttosto rapidamente, ma quando tutto l'olio era già scomparso (dopo due giorni di scaldamento) la sostanza cristallizzata depostasi per il raffreddamento delle acque nitriche era scarsissima, e solo dopo un giorno di riposo si depositò ancora una altra porzione di una sostanza bianca costituita di piccoli cristalli che si aggruppavano a stelle.

La sostanza cristallizzata depostasi era il miscuglio di due o più

(1) Ann. der ch. t. 121, p. 133.

acidi: il suo punto di fusione infatti oscillava fra i 150 e i 180°, però sia pel grado istesso di solubilità che questi acidi hanno in tutti i solventi, sia perchè la loro quantità non mi permetteva molti tentativi, ho trovato difficile la loro completa separazione e solo dopo numerosissime cristallizzazioni frazionate dall'acqua bollente sono riuscito ad ottenere due porzioni estreme di cui il punto di fusione è abbastanza staccato. La 1ª, meno solubile, fonde a 172-174°, la 2ª a 156-160°. La prima cristallizza in aghi fini e trasparenti che si agglomerano in massa soffice come il cotone, (1) contiene azoto ed è solubilissima in tutti i solventi, meno l'acqua, che la scioglie all' ebollizione. La seconda si presenta in piccoli cristalli mal definiti, ha le stesse solubilità e contiene solo tracce di azoto.

Una combustione della prima porzione mi ha fornito risultati vicini alla composizione dell'acido ossimetilnitrotoluico, ma che pur tuttavia ne differiscono ancora per l'uno per 100 circa di carbonio in più, e per una corrispondente quantità d'idrogeno: della seconda porzione non ne ho avuto tanta quantità da poterla analizzare.

Dopo tutto, credo poter conchiudere: Che, quantunque questi due acidi non sieno ancora bene isolati, pure è molto probabile ch'essi sieno: il primo l'acido ossimetilnitrotoluico: $C_6H_2\overset{(2)}{NO_2}\overset{(1)}{OCH_3}\overset{(4)}{COOH}\,CH_3$ ottenuto da Paternò e me (Gaz. ch loc. cit) fus. a 173-175°, ed il secondo l' acido ossimetiltoluico $C_6H_3\overset{(2)}{OCH_3}\overset{(4)}{COOH}\overset{(1)}{CH_3}$, fus. a 156° ottenuto da Rossler e Gerichten (Berichte, t. XI, p. 1587).

L'acido ossimetiltoluico ottenuto da Schall (Berichte t. XII p. 816) $C_6H_3\overset{(2)}{OCH_3}\overset{(1)}{COOH}\overset{(4)}{CH_3}$ fonde a 130°.

Qualche altra cristallizzazione basterebbe per separare completamente questi due acidi, ma disgraziatamente per difetto di sostanza non posso, almeno per ora, seguitare questo lavoro; non dubito però che partendo da maggior quantità di paraxilenol si possa arrivare, mediante ripetute cristallizzazioni, ad isolarli completamente.

Se ciò fosse vero l'etere metilico del paraxilenolo, sottoposto all'ossidazione, nelle stesse condizioni, non si comporterebbe completamente come l'etere metilico del timol naturale: sarebbe invece più ossidabile di quest'ultimo e meno del corrispondente etere del canfotimol.

Palermo, settembre, Laboratorio di chimica.

(1) La medesima cristallizzazione presenta l'acido ossimetilnitrotoluico (Paternò e Canzoneri Gaz. ch. t. IX, p. 455).

Studî sul potere rotatorio dei derivati della santonina

di G. CARNELUTTI e R. NASINI.

I.

Quella sostanza che nei suoi derivati offre il maggior numero di composti dotati di potere rotatorio è certamente la santonina. Difatti tutta la serie di santonine isomere, tutti gli acidi che ne risultano, i loro eteri, sali, derivati alogenici ecc. ecc., deviano tutti più o meno o a destra o a sinistra il piano della luce polarizzata. Noi abbiamo perciò creduto di un certo interesse studiare le alterazioni che subisce il potere rotatorio, quando da un derivato della santonina si passa ad un altro.

Già parecchie volte sono stati fatti dei tentativi per indagare se esistano delle relazioni fra il potere rotatorio molecolare dei composti isomeri e dei derivati di una medesima sostanza. Per potere rotatorio molecolare, secondo Mulder s'intende la deviazione osservata per pesi di sostanze proporzionali ai respettivi pesi molecolari, oppure più generalmente il prodotto del potere specifico rotatorio per il peso molecolare e diviso per 100 onde non avere dei numeri troppo elevati e per rendere meno evidenti gli errori di osservazione.

Già fino dal 1850 Wilhelmy (1) aveva proposto di studiare i rapporti esistenti fra il peso molecolare d'una sostanza ed il suo potere rotatorio. Egli faceva le determinazioni prendendo delle soluzioni che contenevano quantità in peso delle diverse sostanze proporzionali al peso molecolare. Le determinazioni fatte da lui non dettero resultati soddisfacenti, nè del resto potevano darli, giacchè molte delle sostanze da lui impiegate erano dei miscugli e molte altre non le ebbe a quello stato di purezza che richiedono tali lavori.

Hoppe-Seyler nel 1863 (Journ. für prakt. Chemie Bd. 89, p. 275) paragonò il potere rotatorio molecolare dell'acido colalico, con quello di alcuni dei suoi sali ed eteri composti, e trovò che tutti lo pos-

(1) Pogg. Ann. 81, 527.

sedevano in grado minore dell'acido : constatò per altro che le variazioni non obbedivano a nessuna legge.

Più tardi Mulder emise la ipotesi che le sostanze attive debbano il loro potere rotatorio a certi radicali contenuti nella loro molecola. Questi nelle reazioni si verrebbero ad aggruppare diversamente formando dei nuovi nuclei attivi, il cui potere rotatorio sarebbe in numeri pari un multiplo di quello del radicale attivo originario. Egli credette di trovare per un gran numero di sostanze alcune relazioni; ma non riuscì però a dimostrare colla voluta esattezza la supposta sua legge.

Krecke nel 1872 estese tali studî (Iourn. f. prakt. Chem. Vol. 5, pag. 6) determinando egli stesso il potere rotatorio di molte sostanze, e per molte altre basandosi sulle determinazioni fatte da altri esperimentatori. Dietro i resultati dei suoi calcoli, egli credette di potere stabilire le seguenti suoi leggi:

I. Quando un corpo attivo entra in combinazione con un inattivo, oppure viene modificato dagli agenti chimici, il potere specifico molecolare o resta inalterato, o viene modificato in modo, che il potere rotatorio molecolare della nuova sostanza è un semplice multiplo della sostanza primitiva.

II. I corpi isomeri hanno poteri rotatorî molecolari, che sono multipli di un medesimo numero.

Nelle conclusioni del suo lavoro Krecke tentò di dare una spiegazione fisica della seconda delle due leggi. Egli ammette che i composti isomeri non siano che la riunione di un determinato numero di molecole, dotate tutte di potere rotatorio uguale, ma di segno diverso: la diversa proporzione secondo la quale queste molecole si riunirebbero per dare luogo agli isomeri, spiegherebbe evidentemenente la legge.

Però se i numeri dati da Krecke soddisfano discretamente per certe sostanze, come per alcuni idrati di carbonio, per altre molte invece non lasciano intravvedere nessuna legge. Inoltre egli trascurò di tener conto della influenza che ha il solvente inattivo, e concentrazione delle soluzioni sul potere rotatorio specifico, come gli fu fatto osservare da Oudermans jun. (Ann. Chem. Pharm. 116. 65.)

Landolt con esperienze esatte (Ber. der. Chem. Gesellsch. Vol. VI pag. 1073,) volle assoggettare ad un rigoroso esame le leggi dei multipli di Mulder e Krecke. Egli fece oggetto dei suoi studi l'acido tartarico ed i tartrati, ed arrivò a dei numeri che si accordarono sufficientemente colla prima delle leggi di Krecke. Però da Oudemans jun. gli furono mosse obiezioni in proposito, e Landolt stesso

più tardi (Landolt. Das optische Drehungsvermögen. pag. 116) riconobbe che la così detta legge dei multipli non è ancora matura per essere discussa, e che saranno necessarî studî ulteriori.

Noi abbiamo intrapreso il nostro lavoro allo scopo di cercare se esiste difatto una relazione qualunque fra il potere rotatorio molecolare di una sostanza, e quello dei suoi derivati. La santonina, a nostro vedere si presta ottimamente per questo studio, non solo perchè, come già abbiamo osservato, da un numero grandissimo di derivati ben definiti, anidridi, acidi isomeri coi loro derivati, ma anche perchè tutti (eccettuati i sali metallici e forse l'acido santoninico che vi è poco solubile vedi Hesse Liebigs Ann. 176, 125) sono solubilissimi nello stesso solvente inattivo, il cloroformio, e soprattutto poi per la ragione importantissima che la concentrazione della soluzione non ha nessuna influenza percettibile nei limiti di esattezza delle nostre osservazioni sul potere rotatorio specifico. Questo fatto era già stato notato da Hesse (loc. cit.) per la santonina, e da Cannizzaro (Gazz. Chim. Ital. Vol. VI pag. 348) per gli acidi santonico, e metasantonico, e noi l'abbiamo constatato per tutti quei derivati che finora abbiamo studiati.

Noi ci siamo prefissi di studiare sotto questo rapporto i derivati della santonina nell'ordine seguente:

Santonina ed isomeri.

Acidi isomeri della formola $C_{15}H_{20}O_4$ derivanti della santonina e loro eteri composti.

Acido idrosantonico, e suoi derivati.

Acido santonoso ed isosantonoso e loro derivati.

Derivati di sostituzione dei corpi suddetti col cloro, bromo, jodio, è con radicali composti.

Sali metallici degli acidi suddetti in soluzione acquosa.

Per le nostre determinazioni ci servimmo di un apparecchio a penombre di Cornu, della fabbrica di Duboscq a Parigi. Pur troppo è uno strumento poco perfetto, perchè la divisione in gradi non abbraccia che mezzo cerchio, mentre l'altra metà è divisa per saccarimetro. Il nonio non fa che il giro di mezzo cerchio, e quindi siamo stati costretti a fare le osservazioni in un quadrante solo (Landolt. Das optische Drehungsvermögen pag. 116). Ciò non di meno l'istrumento permette delle misure assai esatte; infatti avendo preparato delle soluzioni talmente concentrate da deviare più di 90°, la lettura fatta nel quadrante opposto corrispondeva esattamente alla

deviazione calcolata, prendendo per base le deviazioni osservate per soluzioni di concentrazione minore.

Per sorgente luminosa, serviva la luce monocromatica gialla ottenuta mediante una energica fiamma di Bunsen che arroventava una rete di platino con sopra cloruro di sodio fuso; siccome però in tal modo non si riusciva ad aver una fiamma completamente monocromatica, così si facevano passare i raggi luminosi, prima di arrivare al polarizzatore, attraverso una lamina tagliata da un cristallo di bicromato potassico.

Trattandosi di sostanze di cui non si sapeva il senso della deviazione, si verificò per ciascuna prendendo delle soluzioni di diversa concentrazione, e tubi di diverse lunghezze. Tutte le osservazioni alle quali si riferiscono i numeri da noi riportati, si fecero nel medesimo tubo della lunghezza di mm. 200, 19.

Le soluzioni si fecero tutte nel medesimo picnometro a collo strettissimo, pesandolo vuoto, ed introducendovi poi tanta sostanza da averne la quantità calcolata fino al decimo di milligrammo. Quindi si aggiungeva il cloroformio, si lasciava prendere la temperatura della stanza delle osssservazioni, si riempiva fino alla marca e si pesava di nuovo. La soluzione era quindi versata nel tubo.

Il cloroformio impiegato è stato accuratamente purificato, rettificato parecchie volte sulla calce, ecc. ecc. Le sostanze che ci servirono, si prepararono in parte seguendo i metodi indicati nelle memorie pubblicate; però alcuni eteri composti sono stati preparati da noi per la prima volta. Della loro purezza, dopo ripetute cristallizzazioni, ci assicuravamo volta per volta determinandone il punto di fusione, e facendone l' analisi elementare. Tutte le osservazioni si fecero a temperatura quasi costante, essendochè nella stanza oscura la temperatura non variò che tra 26° e 26°,5 ed una sola determinazione fu fatta a 27°. Si lasciava la boccetta contenente la soluzione per parecchie ore nell'ambiente, e quindi si riempiva fino alla marca, assicurandoci poi che, lasciandola lì per qualche altro tempo, il liquido non variava di volume. Dopo averlo pesato si lasciava riprendere la temperatura prima d'introdurlo nel tubo delle osservazioni.

Prima di eseguire una determinazione, si determinava lo zero dell'apparecchio con numerose osservazioni. I numeri indicanti le deviazioni sono la media di venti osservazioni fatte da ambedue noi, osservazioni che non variavano che nei limiti di 0,05.

In luogo di prendere per le osservazioni delle quantità arbitrarie delle sostanze attive, e calcolare poi dal potere rotatorio specifico quello molecolare, noi ci siamo tenuti al metodo proposto dal

Wilhelmy, di prendere cioè delle quantità in peso proporzionali al peso delle molecole, e di portarle, mediante un solvente inattivo, ad un volume eguale. Krecke (loc. cit.) che del resto suppone che Wilhelmy abbia proposto di sciogliere il peso della sostanza proporzionale a quello della molecola nell'eguale quantità di solvente, fa a questo proposito due obiezioni, cioè: che si dovrebbero fare di nuovo tutte le determinazioni fino allora pubblicate, e che la solubilità dei corpi si oppone ad adottare questo metodo. Ora ambedue le ragioni non hanno valore nel nostro caso, e noi ci siamo decisi a seguire tale pratica allorchè ci siamo persuasi che la concentrazione non ha influenza alcuna pel potere specifico rotatorio dei derivati della santonina. Così operando, le deviazioni osservate vengono ad essere proporzionali al potere rotatorio molecolare.

Le quantità da noi impiegate erano ordinariamente la ottantesima parte del peso molecolare espressa in grammi. Per le sostanze dotate di potere rotatorio molto elevato, si prese la metà, ed anche un quarto di quella quantità. Avremmo potuto anche per queste ultime sostanze usare soluzioni della ordinaria concentrazione, e quindi fare la lettura nel quadrante opposto a quello nel quale corrispondeva la vera deviazione: ma trattandosi di uno studio comparativo, abbiamo preferito di fare delle soluzioni più diluite, per poter sempre leggere le deviazioni nel quadrante al quale corrispondevano.

Già abbiamo detto più volte che cogli attuali nostri mezzi di osservazione, non abbiamo potuto constatare che la concentrazione influisca sensibilmente sul potere rotatorio specifico. Le piccole differenze da noi trovate possono anch' essere errori di osservazione, giacchè rientrano sempre nei limiti degli errori tollerati per questa sorta di esperienze. È per questa ragione, che noi abbiamo anche calcolato, fondandoci sui resultati delle nostre esperienze, i poteri rotatori specifici, quantunque riconosciamo che siano necessarie altre esperienze con istrumenti più perfetti, per stabilirli con sicurezza assoluta, ciò che ci riserbiamo di fare in seguito.

Per calcolare il potere specifico rotatorio, ci siamo tenuti alla formola (Landolt loc. cit. pag. 90).

$$[\alpha] = \frac{10^4 . \alpha}{Lpd}$$

dove

α = deviazione osservata

L = lunghezza del tubo in millimetri

p = peso della sostanza attiva contenuta in 100 parti in peso di soluzione

d = peso specifico della soluzione.

Le determinazioni delle densità furono fatte rispetto all' acqua a 4°. Direttamente noi determinammo il peso dell' acqua contenuta nel picnometro alla temperatura di 26°, temperatura alla quale furono cominciate le determinazioni, e per la maggior parte eseguite. Per aver poi da questo dato il peso specifico delle soluzioni rispetto all'acqua a 4° e ridotto nel vuoto, noi facemmo uso della seguente formola quando la deteminazione fu fatta a 26°. (Kohlrausch. Leitfaden der prakt. Physik. 2. Aufl. S. 45).

$$d^t_4 = \frac{F}{W}(Q - \delta) + \delta$$

dove

F = peso del liquido a t

W = peso dell'acqua a t

Q = densità dell'acqua a t (densità dell'acqua a 4° = 1)

δ = densità media dell'aria = 0,00119.

Quando invece le determinazioni furono fatte a temperatura differente da 26° noi servimmo della formola seguente

$$d^t_4 = \frac{F}{W}[1 + (T - t)\gamma](Q - \delta) + \delta$$

Dove gli stessi simboli hanno la stessa significazione che nella formula precedente e

T = temperatura alla quale fu determinato il peso dell'acqua.

t = temperatura alla quale fu riempito di liquido il picnometro.

γ = coefficiente cubico di dilatazione del vetro = 0,000025.

Per la determinazione di p noi abbiamo ridotto al vuoto le pesate tanto della sostanza attiva che della soluzione. Per fare questo era necessario conoscere non solo il peso specifico della soluzione, che si determinava nel modo sopra descritto, ma ancora quello della sostanza attiva. E qui s'incontra una difficoltà , specialmente trattandosi di sostanze solide.

Il Landolt dice a questo proposito che si può scansare tale difficoltà pesando nei palloncini prima il solvente di peso specifico noto e poi aggiungendo la sostanza. In sostanza è il metodo della boccetta esteso al caso in cui il liquido sia un solvente. Si suppone im-

plicitamente che non vi sia contrazione o che almeno, se vi è, non abbia una tale influenza sul peso specifico da portare alterazioni notevoli sul potere specifico rotatorio. Tale metodo noi abbiamo seguito. Abbiamo osservato però che determinando il peso specifico di una sostanza prendendo per base soluzioni di diversa concentrazione, si sono trovate delle differenze nei pesi specifici: le differenze che ne resultavano per i poteri specifici rotatori non si avvertivano che nella 2ª cifra decimale. Nondimeno il metodo non ci sembra troppo rigoroso, e noi ci riserviamo di pubblicare delle determinazioni fatte con metodi esatti delle sostanze da noi studiate per stabilire se gli errori che si commettono sieno o no trascurabili.

Il processo seguito da noi è questo:

Noi abbiamo determinato il peso del cloroformio nel picnometro a 26° e la corrispondente densità: la differenza fra il peso di questo e quello del cloroformio impiegato per fare una soluzione ci rappresentava il cloroformio espulso e determinavamo quindi la densità della sostanza rispetto al cloroformio e poi rispetto all' acqua a 4° colle solite formule, per le sostanze di cui la soluzione era fatta a 26°. Quando le soluzioni si facevano ad altra temperatura ci era necessario conoscere il peso del cloroformio nel picnometro a quella data temperatura. Per fare questo noi abbiamo calcolato la densità del cloroformio nel picnometro alle temperature di 26°,25; 26°,5 e 27° mediante la formula data da Pierre (Ann. de Physique et de chimie III, 33).

$$1+\Delta t = 1+0{,}00110715t+0{,}00000466473t^2-0{,}000000017433t^3$$

la quale permette di trovar con sufficiente approssimazione la densità del cloroformio alle diverse temperature. Conosciutane la densità determinavamo facilmente il peso di esso nel picnometro.

La riduzione delle pesate al vuoto la facemmo mediante la formola seguente:

$$P = p + p.\,0{,}0012\left(\frac{1}{d}-0{,}12\right)$$

dove

p = peso nell'aria della sostanza.
d = peso specifico della sostanza.
0,0012 = densità media dell' aria
0,12 = quoziente di 1 per il peso specifico dell'ottone (8,4)

Per il calcolo però facemmo uso della formola più semplice

$$P = p + p\,R$$

servendoci per trovare il valore di R delle tavole che si trovano nel Landolt (Loc. cit. pag. 131). Nelle tavole noi riportiamo anche i pesi specifici delle varie sostanze che approssimativamente si possono ritenere per veri. Noi intendiamo però dare ad essi soltanto un valore relativo quando si vogliano comparare gli uni agli altri, e lo stesso diciamo dei volumi molecolari che abbiamo pure calcolato.

Nelle seguenti determinazioni noi faremo uso di questi simboli.

α = deviazione osservata che per lo più coincide col potere rotatorio molecolare, o ne è un summultiplo.

M = peso molecolare della sostanza.

p = peso della sostanza adoperato.

P = peso della soluzione.

d^t_4 = densità della soluzione alla temperatura t.

D^t_4 = densità della sostanza alla temperatura t.

p' = p ridotto al vuoto.

P' = P ridotto al vuoto.

c = quantità della sostanza contenuta in 100 parti in peso di soluzione $= \frac{p' \times 100}{P'}$

α_m = potere rotatorio molecolare, ossia potere rotatorio da noi osservato o calcolato per un peso di sostanza $= \frac{M}{80}$ (1)

$[\alpha]_D$ = potere specifico rotatorio rispetto alla luce gialla.

V = volume molecolare $= \frac{M}{D}$.

Densità del cloroformio

Noi abbiamo determinato la densità del cloroformio purificato a 26° rispetto all'acqua a 4°.

F	W	t	Q	δ
74,3836	50,0434	26	0,99687	0,00119

$$d_4^{26} = 1,48115$$

(1) Non abbiamo riportato le deviazioni alla intera molecola, per non moltiplicare gli errori di osservazione.

Densità del cloroformio a 25°,25.

$$1 + \Delta t \text{ (per } t = 26) = 1{,}031633$$

$$d^0_4 = d_4^{26} (1 + \Delta t)_{26} = 1{,}528$$

$$I + \Delta t \text{ (per } t = 26^\circ.25) = 1{,}031961$$

$$d_4^{26^\circ,25} = \frac{d_4^0}{(1 + \Delta t)_{26,25}} = 1{,}4807$$

Densità del cloroformio a 26°,5.

$$1 + \Delta t \text{ (per } t = 26^\circ,5) = 1{,}032291$$

$$d_4^{26^\circ,5} = \frac{d_4^0}{(1 + \Delta t)_{26,5}} = 1{,}4802$$

Densità del cloroformio a 27°.

$$1 + \Delta t \text{ (per } t = 27^\circ) = 1{,}032951$$

$$d_4^{27} = \frac{d_4^0}{(1 + \Delta t)_{27}} = 1{,}4793$$

SANTONINA E SUOI ISOMERI

$C_{15}H_{18}O_3$

Santonina

Si è purificata, mediante ripetute cristallizzazioni della buona santonina del commercio. Le cristallizzazioni, la introduzione della sostanza nel picnometro, le pesate si sono sempre fatte ad una debole luce di gas per evitare le alterazioni che la santonina subisce

con tanta facilità alla luce solare e che modificano grandemente il suo potere rotatorio:

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
246	3,075	73,6194	—21,01	1,4659	1,1866	3,0777	73,6702	4,1777

$\alpha_m = -21,01$ $[\alpha]_D = -171,37$ $V = 207,32$

Le nostre determinazioni sono molto concordanti con quelle di Hesse il quale trovò per la santonina in soluzione cloroformica

$$[\alpha]_D = -171,5$$

La piccola differenza può essere forse dovuta alla differente temperatura alla quale Hesse fece la sua determinazione. (Liebig's Ann. 176, 125).

Metasantonina p. di f. 160°,5

Ottenuta per la prima volta da Cannizzaro ed Amato (Gazz. chimica ital. t. IV, p. 452) in piccola quantità nella riduzione dell' acido santonico mediante l' acido jodidrico concentrato e fosforo rosso. Più tardi Cannizzaro ed uno di noi trovarono che la parasantonide scaldata con acido iodidrico concentrato oppure con acido solforico concentrato si trasformava in un miscuglio di questa metasantonina e del suo isomero fusibile a 136°. Le due sostanze si devono separare per selezione meccanica dei loro cristalli.

Questa metasantonina si presenta sotto forma di laminette flessibili fondenti a 160,5°.

Il suo potere rotatorio era stato determinato da Cannizzaro per una soluzione di 9 grammi in 100 di cloroformio: fu trovato eguale a + 21°. l'angolo di deviazione in un tubo lungo 20 cm.

M	$p=\frac{M}{320}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
246	0,7687	74,2013	+3,64	1,4775	1,1975	0,7694	74,2518	1,0362

$\alpha_m = +14,56$ $[\alpha]_D = +118,76$ $V = 205,43$

Studî sul potere rotatorio dei derivati della santonina

di G. CARNELUTTI e R. NASINI.

I.

Quella sostanza che nei suoi derivati offre il maggior numero di composti dotati di potere rotatorio è certamente la santonina. Difatti tutta la serie di santonine isomere, tutti g'i acidi che ne risultano, i loro eteri, sali, derivati alogenici ecc. ecc., deviano tutti più o meno o a destra o a sinistra il piano della luce polarizzata. Noi abbiamo perciò creduto di un certo interesse studiare le alterazioni che subisce il potere rotatorio, quando da un derivato della santonina si passa ad un altro.

Già parecchie volte sono stati fatti dei tentativi per indagare se esistano delle relazioni fra il potere rotatorio molecolare dei composti isomeri e dei derivati di una medesima sostanza. Per potere rotatorio molecolare, secondo Mulder s'intende la deviazione osservata per pesi di sostanze proporzionali ai respettivi pesi molecolari, oppure più generalmente il prodotto del potere specifico rotatorio per il peso molecolare e diviso per 100 onde non avere dei numeri troppo elevati e per rendere meno evidenti gli errori di osservazione.

Già fino dal 1850 Wilhelmy (1) aveva proposto di studiare i rapporti esistenti fra il peso molecolare d'una sostanza ed il suo potere rotatorio. Egli faceva le determinazioni prendendo delle soluzioni che contenevano quantità in peso delle diverse sostanze proporzionali al peso molecolare. Le determinazioni fatte da lui non dettero resultati soddisfacenti, nè del resto potevano darli, giacchè molte delle sostanze da lui impiegate erano dei miscugli e molte altre non le ebbe a quello stato di purezza che richiedono tali lavori.

Hoppe-Seyler nel 1863 (Journ. für prakt. Chemie Bd. 89, p. 275) paragonò il potere rotatorio molecolare dell'acido colalico, con quello di alcuni dei suoi sali ed eteri composti, e trovò che tutti lo pos-

(1) Pogg. Ann. 81, 527.

sedevano in grado minore dell'acido : constatò per altro che le variazioni non obbedivano a nessuna legge.

Più tardi Mulder emise la ipotesi che le sostanze attive debbano il loro potere rotatorio a certi radicali contenuti nella loro molecola. Questi nelle reazioni si verrebbero ad aggruppare diversamente formando dei nuovi nuclei attivi, il cui potere rotatorio sarebbe in numeri pari un multiplo di quello del radicale attivo originario. Egli credette di trovare per un gran numero di sostanze alcune relazioni; ma non riuscì però a dimostrare colla voluta esattezza la supposta sua legge.

Krecke nel 1872 estese tali studî (Iourn. f. prakt. Chem. Vol. 5, pag. 6) determinando egli stesso il potere rotatorio di molte sostanze, e per molte altre basandosi sulle determinazioni fatte da altri esperimentatori. Dietro i resultati dei suoi calcoli, egli credette di potere stabilire le seguenti suoi leggi:

I. Quando un corpo attivo entra in combinazione con un inattivo, oppure viene modificato dagli agenti chimici, il potere specifico molecolare o resta inalterato, o viene modificato in modo, che il potere rotatorio molecolare della nuova sostanza è un semplice multiplo della sostanza primitiva.

II. I corpi isomeri hanno poteri rotatorî molecolari, che sono multipli di un medesimo numero.

Nelle conclusioni del suo lavoro Krecke tentò di dare una spiegazione fisica della seconda delle due leggi. Egli ammette che i composti isomeri non siano che la riunione di un determinato numero di molecole, dotate tutte di potere rotatorio uguale, ma di segno diverso: la diversa proporzione secondo la quale queste molecole si riunirebbero per dare luogo agli isomeri, spiegherebbe evidentemenente la legge.

Però se i numeri dati da Krecke soddisfano discretamente per certe sostanze, come per alcuni idrati di carbonio, per altre molte invece non lasciano intravvedere nessuna legge. Inoltre egli trascurò di tener conto della influenza che ha il solvente inattivo, e concentrazione delle soluzioni sul potere rotatorio specifico, come gli fu fatto osservare da Oudermans jun. (Ann. Chem. Pharm. 116. 65.)

Landolt con esperienze esatte (Ber. der. Chem. Gesellsch. Vol. VI pag. 1073,) volle assoggettare ad un rigoroso esame le leggi dei multipli di Mulder e Krecke. Egli fece oggetto dei suoi studi l'acido tartarico ed i tartrati, ed arrivò a dei numeri che si accordarono sufficientemente colla prima delle leggi di Krecke. Però da Oudemans jun. gli furono mosse obiezioni in proposito, e Landolt stesso

più tardi (Landolt. Das optische Drehungsvermögen. pag. 116) riconobbe che la così detta legge dei multipli non è ancora matura per essere discussa, e che saranno necessarî studi ulteriori.

Noi abbiamo intrapreso il nostro lavoro allo scopo di cercare se esiste difatto una relazione qualunque fra il potere rotatorio molecolare di una sostanza, e quello dei suoi derivati. La santonina, a nostro vedere si presta ottimamente per questo studio, non solo perchè, come già abbiamo osservato, da un numero grandissimo di derivati ben definiti, anidridi, acidi isomeri coi loro derivati, ma anche perchè tutti (eccettuati i sali metallici e forse l'acido santoninico che vi è poco solubile vedi Hesse Liebigs Ann. 176, 125) sono solubilissimi nello stesso solvente inattivo, il cloroformio, e soprattutto poi per la ragione importantissima che la concentrazione della soluzione non ha nessuna influenza percettibile nei limiti di esattezza delle nostre osservazioni sul potere rotatorio specifico. Questo fatto era già stato notato da Hesse (loc. cit.) per la santonina, e da Cannizzaro (Gazz. Chim. Ital. Vol. VI pag. 348) per gli acidi santonico, e metasantonico, e noi l'abbiamo constatato per tutti quei derivati che finora abbiamo studiati.

Noi ci siamo prefissi di studiare sotto questo rapporto i derivati della santonina nell'ordine seguente:

Santonina ed isomeri.

Acidi isomeri della formola $C_{15}H_{20}O_4$ derivanti della santonina e loro eteri composti.

Acido idrosantonico, e suoi derivati.

Acido santonoso ed isosantonoso e loro derivati.

Derivati di sostituzione dei corpi suddetti col cloro, bromo, jodio, è con radicali composti.

Sali metallici degli acidi suddetti in soluzione acquosa.

Per le nostre determinazioni ci servimmo di un apparecchio a penombre di Cornu, della fabbrica di Duboscq a Parigi. Pur troppo è uno strumento poco perfetto, perchè la divisione in gradi non abbraccia che mezzo cerchio, mentre l'altra metà è divisa per saccarimetro. Il nonio non fa che il giro di mezzo cerchio, e quindi siamo stati costretti a fare le osservazioni in un quadrante solo (Landolt. Das optische Drehungsvermögen pag. 116). Ciò non di meno l'istrumento permette delle misure assai esatte; infatti avendo preparato delle soluzioni talmente concentrate da deviare più di 90°, la lettura fatta nel quadrante opposto corrispondeva esattamente alla

deviazione calcolata, prendendo per base le deviazioni osservate per soluzioni di concentrazione minore.

Per sorgente luminosa, serviva la luce monocromatica gialla ottenuta mediante una energica fiamma di Bunsen che arroventava una rete di platino con sopra cloruro di sodio fuso; siccome però in tal modo non si riusciva ad aver una fiamma completamente monocromatica, così si facevano passare i raggi luminosi, prima di arrivare al polarizzatore, attraverso una lamina tagliata da un cristallo di bicromato potassico.

Trattandosi di sostanze di cui non si sapeva il senso della deviazione, si verificò per ciascuna prendendo delle soluzioni di diversa concentrazione, e tubi di diverse lunghezze. Tutte le osservazioni alle quali si riferiscono i numeri da noi riportati, si fecero nel medesimo tubo della lunghezza di mm. 200, 19.

Le soluzioni si fecero tutte nel medesimo picnometro a collo strettissimo, pesandolo vuoto, ed introducendovi poi tanta sostanza da averne la quantità calcolata fino al decimo di milligrammo. Quindi si aggiungeva il cloroformio, si lasciava prendere la temperatura della stanza delle osservazioni, si riempiva fino alla marca e si pesava di nuovo. La soluzione era quindi versata nel tubo.

Il cloroformio impiegato è stato accuratamente purificato, rettificato parecchie volte sulla calce, ecc. ecc. Le sostanze che ci servirono, si prepararono in parte seguendo i metodi indicati nelle memorie pubblicate; però alcuni eteri composti sono stati preparati da noi per la prima volta. Della loro purezza, dopo ripetute cristallizzazioni, ci assicuravamo volta per volta determinandone il punto di fusione, e facendone l' analisi elementare. Tutte le osservazioni si fecero a temperatura quasi costante, essendochè nella stanza oscura la temperatura non variò che tra 26° e 26°,5 ed una sola determinazione fu fatta a 27°. Si lasciava la boccetta contenente la soluzione per parecchie ore nell'ambiente, e quindi si riempiva fino alla marca, assicurandoci poi che, lasciandola lì per qualche altro tempo, il liquido non variava di volume. Dopo averlo pesato si lasciava riprendere la temperatura prima d'introdurlo nel tubo delle osservazioni.

Prima di eseguire una determinazione, si determinava lo zero dell'apparecchio con numerose osservazioni. I numeri indicanti le deviazioni sono la media di venti osservazioni fatte da ambedue noi, osservazioni che non variavano che nei limiti di 0,05.

In luogo di prendere per le osservazioni delle quantità arbitrarie delle sostanze attive, e calcolare poi dal potere rotatorio specifico quello molecolare, noi ci siamo tenuti al metodo proposto dal

Wilhelmy, di prendere cioè delle quantità in peso proporzionali al peso delle molecole, e di portarle, mediante un solvente inattivo, ad un volume eguale. Krecke (loc. cit.) che del resto suppone che Wilhelmy abbia proposto di sciogliere il peso della sostanza proporzionale a quello della molecola nell'eguale quantità di solvente, fa a questo proposito due obiezioni, cioè: che si dovrebbero fare di nuovo tutte le determinazioni fino allora pubblicate, e che la solubilità dei corpi si oppone ad adottare questo metodo. Ora ambedue le ragioni non hanno valore nel nostro caso, e noi ci siamo decisi a seguire tale pratica allorchè ci siamo persuasi che la concentrazione non ha influenza alcuna pel potere specifico rotatorio dei derivati della santonina. Così operando, le deviazioni osservate vengono ad essere proporzionali al potere rotatorio molecolare.

Le quantità da noi impiegate erano ordinariamente la ottantesima parte del peso molecolare espressa in grammi. Per le sostanze dotate di potere rotatorio molto elevato, si prese la metà, ed anche un quarto di quella quantità. Avremmo potuto anche per queste ultime sostanze usare soluzioni della ordinaria concentrazione, e quindi fare la lettura nel quadrante opposto a quello nel quale corrispondeva la vera deviazione: ma trattandosi di uno studio comparativo, abbiamo preferito di fare delle soluzioni più diluite, per poter sempre leggere le deviazioni nel quadrante al quale corrispondevano.

Già abbiamo detto più volte che cogli attuali nostri mezzi di osservazione, non abbiamo potuto constatare che la concentrazione influisca sensibilmente sul potere rotatorio specifico. Le piccole differenze da noi trovate possono anch' essere errori di osservazione, giacchè rientrano sempre nei limiti degli errori tollerati per questa sorta di esperienze. È per questa ragione, che noi abbiamo anche calcolato, fondandoci sui resultati delle nostre esperienze, i poteri rotatori specifici, quantunque riconosciamo che siano necessarie altre esperienze con istrumenti più perfetti, per stabilirli con sicurezza assoluta, ciò che ci riserbiamo di fare in seguito.

Per calcolare il potere specifico rotatorio, ci siamo tenuti alla formola (Landolt loc. cit. pag. 90).

$$[\alpha] = \frac{10^4 . \alpha}{L p d}$$

dove

α = deviazione osservata

L = lunghezza del tubo in millimetri

p = peso della sostanza attiva contenuta in 100 parti in peso di soluzione

d = peso specifico della soluzione.

Le determinazioni delle densità furono fatte rispetto all' acqua a 4°. Direttamente noi determinammo il peso dell' acqua contenuta nel picnometro alla temperatura di 26°, temperatura alla quale furono cominciate le determinazioni, e per la maggior parte eseguite. Per aver poi da questo dato il peso specifico delle soluzioni rispetto all'acqua a 4° e ridotto nel vuoto, noi facemmo uso della seguente formola quando la deteminazione fu fatta a 26°. (Kohlrausch. Leitfaden der prakt. Physik. 2. Aufl. S. 45).

$$d^t_4 = \frac{F}{W}(Q - \delta) + \delta$$

dove

F = peso del liquido a t

W = peso dell'acqua a t

Q = densità dell'acqua a t (densità dell'acqua a 4° = 1)

δ = densità media dell'aria = 0,00119.

Quando invece le determinazioni furono fatte a temperatura differente da 26° noi servimmo della formola seguente

$$d^t_4 = \frac{F}{W}[1 + (T - t)\gamma](Q - \delta) + \delta$$

Dove gli stessi simboli hanno la stessa significazione che nella formula precedente e

T = temperatura alla quale fu determinato il peso dell'acqua.

t = temperatura alla quale fu riempito di liquido il picnometro.

γ = coefficiente cubico di dilatazione del vetro = 0,000025.

Per la determinazione di p noi abbiamo ridotto al vuoto le pesate tanto della sostanza attiva che della soluzione. Per fare questo era necessario conoscere non solo il peso specifico della soluzione, che si determinava nel modo sopra descritto, ma ancora quello della sostanza attiva. E qui s'incontra una difficoltà, specialmente trattandosi di sostanze solide.

Il Landolt dice a questo proposito che si può scansare tale difficoltà pesando nei palloncini prima il solvente di peso specifico noto e poi aggiungendo la sostanza. In sostanza è il metodo della boccetta esteso al caso in cui il liquido sia un solvente. Si suppone im-

plicitamente che non vi sia contrazione o che almeno, se vi è, non abbia una tale influenza sul peso specifico da portare alterazioni notevoli sul potere specifico rotatorio. Tale metodo noi abbiamo seguito. Abbiamo osservato però che determinando il peso specifico di una sostanza prendendo per base soluzioni di diversa concentrazione, si sono trovate delle differenze nei pesi specifici: le differenze che ne resultavano per i poteri specifici rotatori non si avvertivano che nella 2ª cifra decimale. Nondimeno il metodo non ci sembra troppo rigoroso, e noi ci riserviamo di pubblicare delle determinazioni fatte con metodi esatti delle sostanze da noi studiate per stabilire se gli errori che si commettono sieno o no trascurabili.

Il processo seguito da noi è questo:

Noi abbiamo determinato il peso del cloroformio nel picnometro a 26° e la corrispondente densità: la differenza fra il peso di questo e quello del cloroformio impiegato per fare una soluzione ci rappresentava il cloroformio espulso e determinavamo quindi la densità della sostanza rispetto al cloroformio e poi rispetto all' acqua a 4° colle solite formule, per le sostanze di cui la soluzione era fatta a 26°. Quando le soluzioni si facevano ad altra temperatura ci era necessario conoscere il peso del cloroformio nel picnometro a quella data temperatura. Per fare questo noi abbiamo calcolato la densità del cloroformio nel picnometro alle temperature di 26°,25; 26°,5 e 27° mediante la formula data da Pierre (Ann. de Physique et de chimie III, 38).

$$1+\Delta t = 1 + 0{,}00110715t + 0{,}00000466473t^2 - 0{,}000000017433t^3$$

la quale permette di trovar con sufficiente approssimazione la densità del cloroformio alle diverse temperature. Conosciutane la densità determinavamo facilmente il peso di esso nel picnometro.

La riduzione delle pesate al vuoto la facemmo mediante la formola seguente:

$$P = p + p.\,0{,}0012\left(\frac{1}{d} - 0{,}12\right)$$

dove

p = peso nell'aria della sostanza.
d = peso specifico della sostanza.
0,0012 = densità media dell' aria
0,12 = quoziente di 1 per il peso specifico dell'ottone (8,4)

Per il calcolo però facemmo uso della formola più semplice

$$P = p + p\,R$$

servendoci per trovare il valore di R delle tavole che si trovano nel Landolt (Loc. cit. pag. 131). Nelle tavole noi riportiamo anche i pesi specifici delle varie sostanze che approssimativamente si possono ritenere per veri. Noi intendiamo però dare ad essi soltanto un valore relativo quando si vogliano comparare gli uni agli altri, e lo stesso diciamo dei volumi molecolari che abbiamo pure calcolato.

Nelle seguenti determinazioni noi faremo uso di questi simboli.

α = deviazione osservata che per lo più coincide col potere rotatorio molecolare, o ne è un summultiplo.

M = peso molecolare della sostanza.

p = peso della sostanza adoperato.

P = peso della soluzione.

d^t_4 = densità della soluzione alla temperatura t.

D^t_4 = densità della sostanza alla temperatura t.

p' = p ridotto al vuoto.

P' = P ridotto al vuoto.

c = quantità della sostanza contenuta in 100 parti in peso di soluzione $= \frac{p' \times 100}{P'}$

α_m = potere rotatorio molecolare, ossia potere rotatorio da noi osservato o calcolato per un peso di sostanza $= \frac{M}{80}$ (1)

$[\alpha]_D$ = potere specifico rotatorio rispetto alla luce gialla.

V = volume molecolare $= \frac{M}{D}$.

Densità del cloroformio

Noi abbiamo determinato la densità del cloroformio purificato a 26° rispetto all'acqua a 4°.

F	W	t	Q	δ
74,3836	50,0434	26	0,99687	0,00119

$$d_4^{26} = 1,48115$$

(1) Non abbiamo riportato le deviazioni alla intera molecola, per non moltiplicare gli errori di osservazione.

Densità del cloroformio a 25°,25.

$$1 + \Delta t \text{ (per } t = 26) = 1{,}031633$$

$$d^0_4 = d_4^{26} (1 + \Delta t)_{26} = 1{,}528$$

$$I + \Delta t \text{ (per } t = 26^\circ.25) = 1{,}031961$$

$$d_4^{26^\circ,25} = \frac{d_4^0}{(1 + \Delta t)_{26,25}} = 1{,}4807$$

Densità del cloroformio a 26°,5.

$$1 + \Delta t \text{ (per } t = 26^\circ,5) = 1{,}032291$$

$$d_4^{26^\circ,5} = \frac{d_4^0}{(1 + \Delta t)_{26,5}} = 1{,}4802$$

Densità del cloroformio a 27°.

$$1 + \Delta t \text{ (per } t = 27^\circ) = 1{,}032951$$

$$d_4^{27} = \frac{d_4^0}{(1 + \Delta t)_{27}} = 1{,}4793$$

SANTONINA E SUOI ISOMERI

$C_{15}H_{18}O_3$

Santonina

Si è purificata, mediante ripetute cristallizzazioni della buona santonina del commercio. Le cristallizzazioni, la introduzione della sostanza nel picnometro, le pesate si sono sempre fatte ad una debole luce di gas per evitare le alterazioni che la santonina subisce

con tanta facilità alla luce solare e che modificano grandemente il suo potere rotatorio:

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
246	3,075	73,6194	—21,01	1,4659	1,1866	3,0777	73,6702	4,1777

$\alpha_m = -21,01$ $[\alpha]_D = -171,37$ $V = 207,32$

Le nostre determinazioni sono molto concordanti con quelle di Hesse il quale trovò per la santonina in soluzione cloroformica

$$[\alpha]_D = -171,5$$

La piccola differenza può essere forse dovuta alla differente temperatura alla quale Hesse fece la sua determinazione. (Liebig's Ann. 176, 125).

Metasantonina p. di f. 160°,5

Ottenuta per la prima volta da Cannizzaro ed Amato (Gazz. chimica ital. t. IV, p. 452) in piccola quantità nella riduzione dell' acido santonico mediante l' acido jodidrico concentrato e fosforo rosso. Più tardi Cannizzaro ed uno di noi trovarono che la parasantonide scaldata con acido iodidrico concentrato oppure con acido solforico concentrato si trasformava in un miscuglio di questa metasantonina e del suo isomero fusibile a 136°. Le due sostanze si devono separare per selezione meccanica dei loro cristalli.

Questa metasantonina si presenta sotto forma di laminette flessibili fondenti a 160,5°.

Il suo potere rotatorio era stato determinato da Cannizzaro per una soluzione di 9 grammi in 100 di cloroformio: fu trovato eguale a + 21°. l'angolo di deviazione in un tubo lungo 20 cm.

M	$p=\frac{M}{320}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
246	0,7687	74,2013	+3,64	1,4775	1,1975	0,7694	74,2518	1,0362

$\alpha_m = +14,56$ $[\alpha]_D = +118,76$ $V = 205,43$

più tardi (Landolt. Das optische Drehungsvermögen. pag. 116) riconobbe che la così detta legge dei multipli non è ancora matura per essere discussa, e che saranno necessarî studi ulteriori.

Noi abbiamo intrapreso il nostro lavoro allo scopo di cercare se esiste difatto una relazione qualunque fra il potere rotatorio molecolare di una sostanza, e quello dei suoi derivati. La santonina, a nostro vedere si presta ottimamente per questo studio, non solo perchè, come già abbiamo osservato, da un numero grandissimo di derivati ben definiti, anidridi, acidi isomeri coi loro derivati, ma anche perchè tutti (eccettuati i sali metallici e forse l'acido santoninico che vi è poco solubile vedi Hesse Liebigs Ann. 176, 125) sono solubilissimi nello stesso solvente inattivo, il cloroformio, e soprattutto poi per la ragione importantissima che la concentrazione della soluzione non ha nessuna influenza percettibile nei limiti di esattezza delle nostre osservazioni sul potere rotatorio specifico. Questo fatto era già stato notato da Hesse (loc. cit.) per la santonina, e da Cannizzaro (Gazz. Chim. Ital. Vol. VI pag. 348) per gli acidi santonico, e metasantonico, e noi l'abbiamo constatato per tutti quei derivati che finora abbiamo studiati.

Noi ci siamo prefissi di studiare sotto questo rapporto i derivati della santonina nell'ordine seguente:

Santonina ed isomeri.

Acidi isomeri della formola $C_{15}H_{20}O_4$ derivanti della santonina e loro eteri composti.

Acido idrosantonico, e suoi derivati.

Acido santonoso ed isosantonoso e loro derivati.

Derivati di sostituzione dei corpi suddetti col cloro, bromo, jodio, è con radicali composti.

Sali metallici degli acidi suddetti in soluzione acquosa.

Per le nostre determinazioni ci servimmo di un apparecchio a penombre di Cornu, della fabbrica di Duboscq a Parigi. Pur troppo è uno strumento poco perfetto, perchè la divisione in gradi non abbraccia che mezzo cerchio, mentre l'altra metà è divisa per saccarimetro. Il nonio non fa che il giro di mezzo cerchio, e quindi siamo stati costretti a fare le osservazioni in un quadrante solo (Landolt. Das optische Drehungsvermögen pag. 116). Ciò non di meno l'istrumento permette delle misure assai esatte; infatti avendo preparato delle soluzioni talmente concentrate da deviare più di 90°, la lettura fatta nel quadrante opposto corrispondeva esattamente alla

deviazione calcolata, prendendo per base le deviazioni osservate per soluzioni di concentrazione minore.

Per sorgente luminosa, serviva la luce monocromatica gialla ottenuta mediante una energica fiamma di Bunsen che arroventava una rete di platino con sopra cloruro di sodio fuso; siccome però in tal modo non si riusciva ad aver una fiamma completamente monocromatica, così si facevano passare i raggi luminosi, prima di arrivare al polarizzatore, attraverso una lamina tagliata da un cristallo di bicromato potassico.

Trattandosi di sostanze di cui non si sapeva il senso della deviazione, si verificò per ciascuna prendendo delle soluzioni di diversa concentrazione, e tubi di diverse lunghezze. Tutte le osservazioni alle quali si riferiscono i numeri da noi riportati, si fecero nel medesimo tubo della lunghezza di mm. 200, 19.

Le soluzioni si fecero tutte nel medesimo picnometro a collo strettissimo, pesandolo vuoto, ed introducendovi poi tanta sostanza da averne la quantità calcolata fino al decimo di milligrammo. Quindi si aggiungeva il cloroformio, si lasciava prendere la temperatura della stanza delle osssservazioni, si riempiva fino alla marca e si pesava di nuovo. La soluzione era quindi versata nel tubo.

Il cloroformio impiegato è stato accuratamente purificato, rettificato parecchie volte sulla calce, ecc. ecc. Le sostanze che ci servirono, si prepararono in parte seguendo i metodi indicati nelle memorie pubblicate; però alcuni eteri composti sono stati preparati da noi per la prima volta. Della loro purezza, dopo ripetute cristallizzazioni, ci assicuravamo volta per volta determinandone il punto di fusione, e facendone l' analisi elementare. Tutte le osservazioni si fecero a temperatura quasi costante, essendochè nella stanza oscura la temperatura non variò che tra 26° e 26°,5 ed una sola determinazione fu fatta a 27°. Si lasciava la boccetta contenente la soluzione per parecchie ore nell'ambiente, e quindi si riempiva fino alla marca, assicurandoci poi che, lasciandola lì per qualche altro tempo, il liquido non variava di volume. Dopo averlo pesato si lasciava riprendere la temperatura prima d'introdurlo nel tubo delle osservazioni.

Prima di eseguire una determinazione, si determinava lo zero dell'apparecchio con numerose osservazioni. I numeri indicanti le deviazioni sono la media di venti osservazioni fatte da ambedue noi, osservazioni che non variavano che nei limiti di 0,05.

In luogo di prendere per le osservazioni delle quantità arbitrarie delle sostanze attive, e calcolare poi dal potere rotatorio specifico quello molecolare, noi ci siamo tenuti al metodo proposto dal

Wilhelmy, di prendere cioè delle quantità in peso proporzionali al peso delle molecole, e di portarle, mediante un solvente inattivo, ad un volume eguale. Krecke (loc. cit.) che del resto suppone che Wilhelmy abbia proposto di sciogliere il peso della sostanza proporzionale a quello della molecola nell'eguale quantità di solvente, fa a questo proposito due obiezioni, cioè: che si dovrebbero fare di nuovo tutte le determinazioni fino allora pubblicate, e che la solubilità dei corpi si oppone ad adottare questo metodo. Ora ambedue le ragioni non hanno valore nel nostro caso, e noi ci siamo decisi a seguire tale pratica allorchè ci siamo persuasi che la concentrazione non ha influenza alcuna pel potere specifico rotatorio dei derivati della santonina. Così operando, le deviazioni osservate vengono ad essere proporzionali al potere rotatorio molecolare.

Le quantità da noi impiegate erano ordinariamente la ottantesima parte del peso molecolare espressa in grammi. Per le sostanze dotate di potere rotatorio molto elevato, si prese la metà, ed anche un quarto di quella quantità. Avremmo potuto anche per queste ultime sostanze usare soluzioni della ordinaria concentrazione, e quindi fare la lettura nel quadrante opposto a quello nel quale corrispondeva la vera deviazione: ma trattandosi di uno studio comparativo, abbiamo preferito di fare delle soluzioni più diluite, per poter sempre leggere le deviazioni nel quadrante al quale corrispondevano.

Già abbiamo detto più volte che cogli attuali nostri mezzi di osservazione, non abbiamo potuto constatare che la concentrazione influisca sensibilmente sul potere rotatorio specifico. Le piccole differenze da noi trovate possono anch' essere errori di osservazione, giacchè rientrano sempre nei limiti degli errori tollerati per questa sorta di esperienze. È per questa ragione, che noi abbiamo anche calcolato, fondandoci sui resultati delle nostre esperienze, i poteri rotatori specifici, quantunque riconosciamo che siano necessarie altre esperienze con istrumenti più perfetti, per stabilirli con sicurezza assoluta, ciò che ci riserbiamo di fare in seguito.

Per calcolare il potere specifico rotatorio, ci siamo tenuti alla formola (Landolt loc. cit. pag. 90).

$$[\alpha] = \frac{10^4 . \alpha}{L p d}$$

dove

α = deviazione osservata

L = lunghezza del tubo in millimetri

p = peso della sostanza attiva contenuta in 100 parti in peso di soluzione

d = peso specifico della soluzione.

Le determinazioni delle densità furono fatte rispetto all' acqua a 4°. Direttamente noi determinammo il peso dell' acqua contenuta nel picnometro alla temperatura di 26°, temperatura alla quale furono cominciate le determinazioni, e per la maggior parte eseguite. Per aver poi da questo dato il peso specifico delle soluzioni rispetto all'acqua a 4° e ridotto nel vuoto, noi facemmo uso della seguente formola quando la deteminazione fu fatta a 26°. (Kohlrausch. Leitfaden der prakt. Physik. 2. Aufl. S. 45).

$$d^t_4 = \frac{F}{W}(Q - \delta) + \delta$$

dove

F = peso del liquido a t

W = peso dell'acqua a t

Q = densità dell'acqua a t (densità dell'acqua a 4° = 1)

δ = densità media dell'aria = 0,00119.

Quando invece le determinazioni furono fatte a temperatura differente da 26° noi servimmo della formola seguente

$$d^t_4 = \frac{F}{W}[1 + (T - t)\gamma](Q - \delta) + \delta$$

Dove gli stessi simboli hanno la stessa significazione che nella formula precedente e

T = temperatura alla quale fu determinato il peso dell'acqua.

t = temperatura alla quale fu riempito di liquido il picnometro.

γ = coefficiente cubico di dilatazione del vetro = 0,000025.

Per la determinazione di p noi abbiamo ridotto al vuoto le pesate tanto della sostanza attiva che della soluzione. Per fare questo era necessario conoscere non solo il peso specifico della soluzione, che si determinava nel modo sopra descritto, ma ancora quello della sostanza attiva. E qui s'incontra una difficoltà, specialmente trattandosi di sostanze solide.

Il Landolt dice a questo proposito che si può scansare tale difficoltà pesando nei palloncini prima il solvente di peso specifico noto e poi aggiungendo la sostanza. In sostanza è il metodo della boccetta esteso al caso in cui il liquido sia un solvente. Si suppone im-

plicitamente che non vi sia contrazione o che almeno, se vi è, non abbia una tale influenza sul peso specifico da portare alterazioni notevoli sul potere specifico rotatorio. Tale metodo noi abbiamo seguito. Abbiamo osservato però che determinando il peso specifico di una sostanza prendendo per base soluzioni di diversa concentrazione, si sono trovate delle differenze nei pesi specifici: le differenze che ne resultavano per i poteri specifici rotatori non si avvertivano che nella 2ª cifra decimale. Nondimeno il metodo non ci sembra troppo rigoroso, e noi ci riserviamo di pubblicare delle determinazioni fatte con metodi esatti delle sostanze da noi studiate per stabilire se gli errori che si commettono sieno o no trascurabili.

Il processo seguito da noi è questo:

Noi abbiamo determinato il peso del cloroformio nel picnometro a 26° e la corrispondente densità: la differenza fra il peso di questo e quello del cloroformio impiegato per fare una soluzione ci rappresentava il cloroformio espulso e determinavamo quindi la densità della sostanza rispetto al cloroformio e poi rispetto all' acqua a 4° colle solite formule, per le sostanze di cui la soluzione era fatta a 26°. Quando le soluzioni si facevano ad altra temperatura ci era necessario conoscere il peso del cloroformio nel picnometro a quella data temperatura. Per fare questo noi abbiamo calcolato la densità del cloroformio nel picnometro alle temperature di 26°,25; 26°,5 e 27° mediante la formula data da Pierre (Ann. de Physique et de chimie III, 33).

$$1+\Delta t = 1 + 0{,}00110715t + 0{,}00000466473t^2 - 0{,}000000017433t^3$$

la quale permette di trovar con sufficiente approssimazione la densità del cloroformio alle diverse temperature. Conosciutane la densità determinavamo facilmente il peso di esso nel picnometro.

La riduzione delle pesate al vuoto la facemmo mediante la formola seguente:

$$P = p + p.\,0{,}0012\left(\frac{1}{d} - 0{,}12\right)$$

dove

p = peso nell'aria della sostanza.
d = peso specifico della sostanza.
0,0012 = densità media dell' aria
0,12 = quoziente di 1 per il peso specifico dell'ottone (8,4)

Per il calcolo però facemmo uso della formola più semplice

$$P = p + p\,R$$

servendoci per trovare il valore di R delle tavole che si trovano nel Landolt (Loc. cit. pag. 131). Nelle tavole noi riportiamo anche i pesi specifici delle varie sostanze che approssimativamente si possono ritenere per veri. Noi intendiamo però dare ad essi soltanto un valore relativo quando si vogliano comparare gli uni agli altri, e lo stesso diciamo dei volumi molecolari che abbiamo pure calcolato.

Nelle seguenti determinazioni noi faremo uso di questi simboli.

α = deviazione osservata che per lo più coincide col potere rotatorio molecolare, o ne è un summultiplo.

M = peso molecolare della sostanza.

p = peso della sostanza adoperato.

P = peso della soluzione.

d^t_4 = densità della soluzione alla temperatura t.

D^t_4 = densità della sostanza alla temperatura t.

p' = p ridotto al vuoto.

P' = P ridotto al vuoto.

c = quantità della sostanza contenuta in 100 parti in peso di soluzione $= \frac{p' \times 100}{P'}$

α_m = potere rotatorio molecolare, ossia potere rotatorio da noi osservato o calcolato per un peso di sostanza $= \frac{M}{80}$ (1)

$[\alpha]_D$ = potere specifico rotatorio rispetto alla luce gialla.

V = volume molecolare $= \frac{M}{D}$.

Densità del cloroformio

Noi abbiamo determinato la densità del cloroformio purificato a 26° rispetto all'acqua a 4°.

F	W	t	Q	δ
74,3836	50,0434	26	0,99687	0,00119

$$d_4^{26} = 1,48115$$

(1) Non abbiamo riportato le deviazioni alla intera molecola, per non moltiplicare gli errori di osservazione.

Densità del cloroformio a 25°,25.

$$1 + \Delta t \text{ (per } t = 26) = 1{,}031633$$

$$d^0_4 = d_4^{26} (1 + \Delta t)_{26} = 1{,}528$$

$$1 + \Delta t \text{ (per } t = 26^\circ.25) = 1{,}031961$$

$$d_4^{26^\circ,25} = \frac{d_4^0}{(1 + \Delta t)_{26,25}} = 1{,}4807$$

Densità del cloroformio a 26°,5.

$$1 + \Delta t \text{ (per } t = 26^\circ{,}5) = 1{,}032291$$

$$d_4^{26^\circ,5} = \frac{d_4^0}{(1 + \Delta t)_{26,5}} = 1{,}4802$$

Densità del cloroformio a 27°.

$$1 + \Delta t \text{ (per } t = 27^\circ) = 1{,}032951$$

$$d_4^{27} = \frac{d_4^0}{(1 + \Delta t)_{27}} = 1{,}4793$$

SANTONINA E SUOI ISOMERI

$$C_{15}H_{18}O_3$$

Santonina

Si è purificata, mediante ripetute cristallizzazioni della buona santonina del commercio. Le cristallizzazioni, la introduzione della sostanza nel picnometro, le pesate si sono sempre fatte ad una debole luce di gas per evitare le alterazioni che la santonina subisce

con tanta facilità alla luce solare e che modificano grandemente il suo potere rotatorio:

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
246	3,075	73,6194	—21,01	1,4659	1,1866	3,0777	73,6702	4,1777

$\alpha_m = -21,01$ $[\alpha]_D = -171,37$ $V = 207,32$

Le nostre determinazioni sono molto concordanti con quelle di Hesse il quale trovò per la santonina in soluzione cloroformica

$$[\alpha]_D = -171,5$$

La piccola differenza può essere forse dovuta alla differente temperatura alla quale Hesse fece la sua determinazione. (Liebig's Ann. 176, 125).

Metasantonina p. di f. 160°,5

Ottenuta per la prima volta da Cannizzaro ed Amato (Gazz. chimica ital. t. IV, p. 452) in piccola quantità nella riduzione dell' acido santonico mediante l' acido jodidrico concentrato e fosforo rosso. Più tardi Cannizzaro ed uno di noi trovarono che la parasantonide scaldata con acido iodidrico concentrato oppure con acido solforico concentrato si trasformava in un miscuglio di questa metasantonina e del suo isomero fusibile a 136°. Le due sostanze si devono separare per selezione meccanica dei loro cristalli.

Questa metasantonina si presenta sotto forma di laminette flessibili fondenti a 160,5°.

Il suo potere rotatorio era stato determinato da Cannizzaro per una soluzione di 9 grammi in 100 di cloroformio: fu trovato eguale a + 21°. l'angolo di deviazione in un tubo lungo 20 cm.

M	$p=\frac{M}{320}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
246	0,7687	74,2013	+3,64	1,4775	1,1975	0,7694	74,2518	1,0362

$\alpha_m = +14,56$ $[\alpha]_D = +118,76$ $V = 205,43$

Densità del cloroformio a 25°,25.

$$1 + \Delta\, t \text{ (per } t = 26) = 1{,}031633$$

$$d^0_4 = d_4^{26}\,(1 + \Delta\, t)_{26} = 1{,}528$$

$$\mathrm{I} + \Delta\, t \text{ (per } t = 26^\circ.25) = 1{,}031961$$

$$d_4^{26^\circ,25} = \frac{d_4^0}{(1 + \Delta\, t)_{26,25}} = 1{,}4807$$

Densità del cloroformio a 26°,5.

$$1 + \Delta\, t \text{ (per } t = 26^\circ{,}5) = 1{,}032291$$

$$d_4^{26^\circ,5} = \frac{d_4^0}{(1 + \Delta\, t)_{26,5}} = 1{,}4802$$

Densità del cloroformio a 27°.

$$1 + \Delta\, t \text{ (per } t = 27^\circ) = 1{,}032951$$

$$d_4^{27} = \frac{d_4^0}{(1 + \Delta\, t)_{27}} = 1{,}4793$$

SANTONINA E SUOI ISOMERI

$$C_{15}H_{18}O_3$$

Santonina

Si è purificata, mediante ripetute cristallizzazioni della buona santonina del commercio. Le cristallizzazioni, la introduzione della sostanza nel picnometro, le pesate si sono sempre fatte ad una debole luce di gas per evitare le alterazioni che la santonina subisce

con tanta facilità alla luce solare e che modificano grandemente il suo potere rotatorio:

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
246	3,075	73,6194	—21,01	1,4659	1,1866	3,0777	73,6702	4,1777

$\alpha_m = -21,01$ $[\alpha]_D = -171,37$ $V = 207,32$

Le nostre determinazioni sono molto concordanti con quelle di Hesse il quale trovò per la santonina in soluzione cloroformica

$$[\alpha]_D = -171,5$$

La piccola differenza può essere forse dovuta alla differente temperatura alla quale Hesse fece la sua determinazione. (Liebig's Ann. 176, 125).

Metasantonina p. di f. 160°,5

Ottenuta per la prima volta da Cannizzaro ed Amato (Gazz. chimica ital. t. IV, p. 452) in piccola quantità nella riduzione dell' acido santonico mediante l' acido jodidrico concentrato e fosforo rosso. Più tardi Cannizzaro ed uno di noi trovarono che la parasantonide scaldata con acido iodidrico concentrato oppure con acido solforico concentrato si trasformava in un miscuglio di questa metasantonina e del suo isomero fusibile a 136°. Le due sostanze si devono separare per selezione meccanica dei loro cristalli.

Questa metasantonina si presenta sotto forma di laminette flessibili fondenti a 160,5°.

Il suo potere rotatorio era stato determinato da Cannizzaro per una soluzione di 9 grammi in 100 di cloroformio: fu trovato eguale a + 21°. l'angolo di deviazione in un tubo lungo 20 cm.

M	$p=\frac{M}{320}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
246	0,7687	74,2013	+3,64	1,4775	1,1975	0,7694	74,2518	1,0362

$\alpha_m = +14,56$ $[\alpha]_D = +118,76$ $V = 205,43$

Metasantonina p. di f. 136°

Questa sostanza che si forma contemporaneamente al suo isomero precedente ed in porzione uguale, ma in piccola quantità nell'azione dell'acido jodidrico sull'acido santonico (Cannizzaro e Carnelutti R. Acc. Linc, Vol. II. Ser. 3ª) e per l'azione degli acidi jodidrico e solforico sulla parasantonide, viene separata meccanicamente dal suo isomero fusibile a 160,5° e si presenta in grossi cristalli friabili fondenti a 136°.

Il suo potere rotatorio è stato trovato identico a quello del suo isomero precedente da Cannizzaro e Carnelutti (loc. cit.). Una soluzione di 9 gr. in 100 cc. di cloroformio deviano pure di 21° a destra, per un tubo della lunghezza di 200 mm

Noi abbiamo constatato con soluzioni di differente concentrazione l'identità del potere rotatorio delle due metasantonine.

M	$p=\frac{M}{320}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
246	0,7687	74,1747	+3,64	1,477	1,1649	0,7694	74,2252	1,0366

$\alpha_m = +14,56$ $[\alpha]_D = +118,76$ $V = 211,17$

Metasantonide

Questo isomero della santonina fu preparata seguendo il metodo indicato da Cannizzaro e Valente (R. Acc. Lincei. Vol. II. Ser. 3ª) cioè sciogliendo l'acido santonico nell'acido solforico concentrato e scaldando per qualche ora la soluzione a bagno maria e precipitando con acqua. Per ripetute cristallizzazioni dall'etere si ebbe la metasantonide pura col punto di fusione tra 137 e 138° che si manteneva costante per ulteriori cristallizzazioni. La piccola quantità disponibile di questa sostanza ci impedì di fare una soluzione colla 80ª parte del peso molecolare e dovemmo limitarci a farla con la 320ª parte.

M	$p=\frac{M}{320}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
246	0,7687	74,0634	−6,85	1,4748	1,046	0,7695	74,1145	1,0383

$\alpha_m = -27,4$ $[\alpha]_D = -223,46$ $V = 235,96$

Santonide

Si ottene secondo Cannizzaro e Valente (R. Acc. Lincei. Tomo II° Ser, 3ª) bollendo per più ore una soluzione di acido santonico nell'acido acetico glaciale, distillando poi l'acido acetico finchè la temperatura del residuo si innalzi a 180°. Si agita la soluzione eterea del residuo con carbonato sodico, e per evaporazione dell'etere rimane la santonide, che per successive depurazioni coll'etere fonde a 127,5°. Trattata con una soluzione alcalina bollente dà il rispettivo metasantonato.

Essa è dunque, come la metasantonide fusibile a 137°, un' anidride dell'acido metasantonico.

M	$p=\frac{M}{320}$	P	α	$d_4^{260,3}$	$D_4^{260,3}$	p'	P'	c
246	0,7687	74,0908	+22,82	1,4753	1,1967	0,7694	74,1412	1,0377

$\alpha_m = +91,28$ $[\alpha]_D = +744,61$ $V = 205,56$

Parasantonide

La parasantonide fu preparata nel modo indicato da Cannizzaro e Valente (R. Acc. Linc. Vol. II. Ser. 3ª) trattando l'acido santonico coll'acido acetico glaciale, distillando quest' ultimo e spingendo il riscaldamento del residuo fino a 260°. Si depura per ripetute cristallizzazioni dall'etere fino ad avere il punto di fusione esattamente a 110°. Era stato indicato tanto per questa sostanza (loc. cit. Nota in calce) come per la sua isomera santonide, che fossero levogire: ciò si spiega dal fatto, che avendo entrambe un potere rotatorio assai energico ed essendo le soluzioni allora impiegate relativamente molto concentrate (9 gr. in 100 cc.) l'angolo di deviazione a destra superava i 90° per cui nell'apparecchio polarizzatore, nel quale come abbiamo indicato dapprincipio non sono graduati che soli due quadranti, si leggeva la deviazione a sinistra (180—α) le soluzioni più diluite da noi impiegate dimostrarono essere ambedue sostanze destrogire.

Esiste per la parasantonide una serie di osservazioni sulle variazioni, che subisce il potere rotatorio delle sue soluzioni in varie condizioni. La soluzione nell' anidride acetica devia molto meno a destra della soluzione cloroformica di egual concentrazione. Se si espone alla luce una soluzione di parasantonide nel cloroformio, si trova dopo qualche tempo che il suo pot. rotat. diminuisce grada-

tamente. Ciò è dovuto ad una parziale alterazione della parasantonide esposta ai raggi solari. Diffatti svaporando una tal soluzione a secchezza e riportandola di nuovo col cloroformio al volume primitivo si avrà la deviazione diminuita di prima. Se invece, dopo aver portato a secco la soluzione si cristallizza la parasantonide dall'etere, il quale leva una piccola porzione di materia resinosa formatosi, per l'azione della luce e si fa la nuova soluzione con questa parasantonide depurata, si avrà la deviazione normale di questa sostanza.

Anche la temperatura influisce grandemente sul potere rotatorio di questa anidride. Una soluzione che a 15° dava una deviazione di circa 2° a sinistra (ovvero 178° a destra) raffredata in un miscuglio di sale e neve deviava di circa 3,5° a destra (ovvero +183,5°). Naturalmente ciò è dovuto in parte alla concentrazione maggiore derivante dalla diminuzione di volume pel raffreddamento.

Pur troppo si sono smarriti gli appunti di queste osservazioni.

M	$p=\frac{M}{320}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
246	0,7687	74,1619	+27,5	1,4767	1,1957	0,7694	74,2124	1,0368

$\alpha_m = +110,00$ $[\alpha]_D = +897,25$ $V = 205,74$

ACIDO SANTONICO E SUOI ETERI

Acido santonico

$C_{15}H_{20}O_4$

L'acido santonico si ottiene allo stato di sale baritico bollendo per molte ore una soluzione di santonina in un grande eccesso di barite caustica. L'eccesso di barite è precipitato dall'acido carbonico e dalla soluzione filtrata di santonato baritico si precipita mediante l'acido cloridrico, l'acido santonico greggio. Lo si depura per cristallizzazioni dall'etere (Cannizzaro e Sestini, Gazz. chim. ital. t. III. pag. 280). Fonde quando è purissimo a 167°-168°.

Di questo acido era stato già determinato il potere rotatorio da Cannizzaro (Gazz. chim. ital. t. VI, p. 347) per soluzioni nella benzina, nel cloroformio e nell'alcool a diverse concentrazioni. Egli osservò che il potere rotat. specifico non varia colla concentrazione della soluzione e che diventa maggiore in un solvente nel quale la sostanza

è più solubile: come p. es. è minore per una soluzione nella benzina che per una cloroformica, essendo l'acido santonico molto più solubile nel cloroformio che nella benzina:

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	$d_4^{26°,5}$	$D_4^{26°,5}$	p'	P'	c
264	3,3	73,7306	—9,25	1,4681	1,251	3,3027	73,7814	4,4763

$\alpha_m = -9,25$ $[\alpha]_D = -70,31$ $V = 211,04$

Santonato metilico

$C_{15}H_{19}O_4CH_3$

Si preparò secondo Cannizzaro (Gazz. chim ital. t. VI, 1876) facendo passare una corrente di acido cloridrico attraverso una soluzione di acido santonico nell' alcool metilico assoluto. Si purifica per cristallizzazioni dall'etere, fonde esattamente a 86°.

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	$d_4^{26°,5}$	$D_4^{26°,5}$	p'	P'	c
278	gr.3,475	73,4014	—7,25	1,4616	1,1668	3,4781	73,4520	4,7352

$\alpha_m = -7,25$ $[\alpha]_D = -52,33$ $V = 238,27$

Santonato etilico

$C_{15}H_{19}O_4.C_2H_5$

Si prepara in modo simile all' antecedente saturando una soluzione di acido santonico nell'alcool etilico con acido cloridrico gassoso (Sestini, Gazz. chim. ital. t. VI, p. 148). Cristallizzato dall' etere ripetute volte fondeva a 95°.

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	$d_4^{26°,5}$	$D_4^{26°,5}$	p'	P'	c
292	gr.3,65	73,279	—6,60	1,4592	1,1481	3,6532	73,3296	4,9819

$\alpha_m = -6,60$ $[\alpha]_D = -45,35$ $V = 254,33$

Santonato propilico normale

$$C_{15}H_{19}O_4.C_3H_7$$

Questo etere noi lo preparammo nel seguente modo: si fece passare una corrente di gas acido cloridrico attraverso una soluzione bollente di acido santonico nell'alcool propilico normale; si distillò quindi l'eccesso di alcool propilico sotto pressione ridotta, e si sciolse il residuo nell'etere. La soluzione eterea fu agitata con una soluzione di carbonato sodico, e quindi svaporato l'etere. Rimane un residuo sciropposo che non siamo riusciti a far cristallizzare: lo si lavò poi parecchie volte con acqua bollente, per levare le ultime tracce di alcool propilico aderenti e lo si distillò ad una pressione di circa 3 mm. di mercurio. Verso 220° passa un liquido incoloro, sciropposo, che non solidifica neppure nel miscuglio di sale e neve.

Alla combustione diede i risultati seguenti:

Gr. 0,3480 di sostanza diedero CO_2 gr. 0,9002 e gr. 0,2680 di H_2O, ciò che corrisponde %.

		Teoria per $C_{18}H_{26}O_4$	
C =	70,54	C =	70,58
H =	8,58	H =	8,49

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	$d_4^{26°,5}$	$D_4^{26°,5}$	p'	P'	c
306	3,825	73,0976	—6,0	1,4556	1,1185	3,8286	73,1480	5,234

$\alpha_m = -6,0$ $\quad [\alpha]_D = -39,34$ $\quad V = 273,58$

Non siamo riusciti a preparare il santonato isopropilico, nè saturando di HCl la soluzione di acido santonico nell'alcool isopropilico, nè per l'azione del joduro isopropilico su di un santonato metallico: in ambi i casi si sviluppa un gas, probabilmente propilene, in gran copia, senza che si formi il santonato isopropilico.

Santonato isobutilico

$$C_{15}H_{19}O_4—C_4H_9$$

Questo etere, pure preparato da noi per la prima volta, si è ottenuto al solito facendo passare una corrente di acido cloridrico

attraverso una soluzione di acido santonico nell'alcool isobutilico ec. Cristallizza ottimamente dall'etere col quale si è purificato per ripetute cristallizzazioni. La combustione ha dato i seguenti risultati:

Sostanza	0,3183
CO_2	0,8332
H_2O	0,2531

che corrisponde %

		Teoria per $C_{15}H_{19}O_4-C_4H_9$
C	71,38	71,25
H	8,82	8,75

È una sostanza bianca cristallina, un pò grassa al tatto, che fonde a 67°.

Non avendo potuto procurarci per ora l'alcool o il joduro butilico normale per prepararne gli eteri corrispondenti santonico e parasantonico, rimandiamo a più tardi lo studio di queste due sostanze essendo nostra intenzione di portare la serie degli eteri composti di questi acidi con radicali alcoolici normali fino al butilico.

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	d_4^{27}	D_4^{27}	p'	P'	c
320	4	72,9675	—6,64	1,4529	1,1181	4,0038	73,0171	5,4834

$\alpha_m = -6,64$ $[\alpha]_D = -41,63$ $V = 289,77$

Santonato allilico

$C_{15}H_{19}O_4-C_3H_5$

Questo etere composto si ottenne in modo analogo al precedente per l'azione dell'acido cloridrico su di una soluzione di acido santonico nell'alcool allilico, coll'avvertenza però di tener sempre raffreddato il pallone nel quale si compie la reazione. Distillato l'eccesso di alcool allilico ed agitata la soluzione eterea del residuo con carbonato sodico, rimane per svaporazione dell'etere un sciroppo, che cristallizzò dopo qualche tempo. È difficile però di purificarlo per semplice cristallizzazione dall'etere come gli altri composti, perchè rimane imbevuto di una materia sciropposa che vi aderisce tenacemente. Si riuscì però ad ottenerlo perfettamente puro sciogliendolo nell'alcool, nel quale è solubilissimo, ed aggiungendo acqua alla so-

Metasantonina p. di f. 136°

Questa sostanza che si forma contemporaneamente al suo isomero precedente ed in porzione uguale, ma in piccola quantità nell'azione dell'acido jodidrico sull'acido santonico (Cannizzaro e Carnelutti R. Acc. Linc, Vol. II. Ser. 3ª) e per l'azione degli acidi jodidrico e solforico sulla parasantonide, viene separata meccanicamente dal suo isomero fusibile a 160,5° e si presenta in grossi cristalli friabili fondenti a 136°.

Il suo potere rotatorio è stato trovato identico a quello del suo isomero precedente da Cannizzaro e Carnelutti (loc. cit.). Una soluzione di 9 gr. in 100 cc. di cloroformio deviano pure di 21° a destra, per un tubo della lunghezza di 200 mm

Noi abbiamo constatato con soluzioni di differente concentrazione l'identità del potere rotatorio delle due metasantonine.

M	$p=\frac{M}{320}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
246	0,7687	74,1747	+3,64	1,477	1,1649	0,7694	74,2252	1,0366

$\alpha_m = +14,56$ $[\alpha]_D = +118,76$ $V = 211,17$

Metasantonide

Questo isomero della santonina fu preparata seguendo il metodo indicato da Cannizzaro e Valente (R. Acc. Lincei. Vol. II. Ser. 3ª) cioè sciogliendo l'acido santonico nell'acido solforico concentrato e scaldando per qualche ora la soluzione a bagno maria e precipitando con acqua. Per ripetute cristallizzazioni dall'etere si ebbe la metasantonide pura col punto di fusione tra 137 e 138° che si manteneva costante per ulteriori cristallizzazioni. La piccola quantità disponibile di questa sostanza ci impedì di fare una soluzione colla 80ª parte del peso molecolare e dovemmo limitarci a farla con la 320ª parte.

M	$p=\frac{M}{320}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
246	0,7687	74,0634	−6,85	1,4748	1,046	0,7695	74,1145	1,0383

$\alpha_m = -27,4$ $[\alpha]_D = -223,46$ $V = 235,96$

Santonide

Si ottene secondo Cannizzaro e Valente (R. Acc. Lincei. Tomo II° Ser, 3ª) bollendo per più ore una soluzione di acido santonico nell'acido acetico glaciale, distillando poi l'acido acetico finchè la temperatura del residuo si innalzi a 180°. Si agita la soluzione eterea del residuo con carbonato sodico, e per evaporazione dell'etere rimane la santonide, che per successive depurazioni coll'etere fonde a 127,5°. Trattata con una soluzione alcalina bollente dà il rispettivo metasantonato.

Essa è dunque, come la metasantonide fusibile a 137°, un' anidride dell'acido metasantonico.

M	$p=\frac{M}{320}$	P	α	$d_4^{260,5}$	$D_4^{260,5}$	p'	P'	c
246	0,7687	74,0908	+22,82	1,4753	1,1967	0,7694	74,1412	1,0377

$\alpha_m = +91,28$ $[\alpha]_D = +744,61$ $V = 205,56$

Parasantonide

La parasantonide fu preparata nel modo indicato da Cannizzaro e Valente (R. Acc. Linc. Vol. II. Ser. 3ª) trattando l'acido santonico coll'acido acetico glaciale, distillando quest' ultimo e spingendo il riscaldamento del residuo fino a 260°. Si depura per ripetute cristallizzazioni dall'etere fino ad avere il punto di fusione esattamente a 110°. Era stato indicato tanto per questa sostanza (loc. cit. Nota in calce) come per la sua isomera santonide, che fossero levogire: ciò si spiega dal fatto, che avendo entrambe un potere rotatorio assai energico ed essendo le soluzioni allora impiegate relativamente molto concentrate (9 gr. in 100 cc.) l'angolo di deviazione a destra superava i 90° per cui nell'apparecchio polarizzatore, nel quale come abbiamo indicato dapprincipio non sono graduati che soli due quadranti, si leggeva la deviazione a sinistra ($180-\alpha$) le soluzioni più diluite da noi impiegate dimostrarono essere ambedue sostanze destrogire.

Esiste per la parasantonide una serie di osservazioni sulle variazioni, che subisce il potere rotatorio delle sue soluzioni in varie condizioni. La soluzione nell' anidride acetica devia molto meno a destra della soluzione cloroformica di egual concentrazione. Se si espone alla luce una soluzione di parasantonide nel cloroformio, si trova dopo qualche tempo che il suo pot. rotat. diminuisce grada-

tamente. Ciò è dovuto ad una parziale alterazione della parasantonide esposta ai raggi solari. Diffatti svaporando una tal soluzione a secchezza e riportandola di nuovo col cloroformio al volume primitivo si avrà la deviazione diminuita di prima. Se invece, dopo aver portato a secco la soluzione si cristallizza la parasantonide dall'etere, il quale leva una piccola porzione di materia resinosa formatosi, per l'azione della luce e si fa la nuova soluzione con questa parasantonide depurata, si avrà la deviazione normale di questa sostanza.

Anche la temperatura influisce grandemente sul potere rotatorio di questa anidride. Una soluzione che a 15° dava una deviazione di circa 2° a sinistra (ovvero 178° a destra) raffreddata in un miscuglio di sale e neve deviava di circa 3,5° a destra (ovvero +183,5°). Naturalmente ciò è dovuto in parte alla concentrazione maggiore derivante dalla diminuzione di volume pel raffreddamento.

Pur troppo si sono smarriti gli appunti di queste osservazioni.

M	$p=\frac{M}{320}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
246	0,7687	74,1619	+27,5	1,4767	1,1957	0,7694	74,2124	1,0368

$\alpha_m = +110,00$ $[\alpha]_D = +897,25$ $V = 205,74$

ACIDO SANTONICO E SUOI ETERI

Acido santonico

$C_{15}H_{20}O_4$

L'acido santonico si ottiene allo stato di sale baritico bollendo per molte ore una soluzione di santonina in un grande eccesso di barite caustica. L'eccesso di barite è precipitato dall'acido carbonico e dalla soluzione filtrata di santonato baritico si precipita mediante l'acido cloridrico, l'acido santonico greggio. Lo si depura per cristallizzazioni dall'etere (Cannizzaro e Sestini, Gazz. chim. ital. t. III, pag. 280). Fonde quando è purissimo a 167°-168°.

Di questo acido era stato già determinato il potere rotatorio da Cannizzaro (Gazz. chim. ital. t. VI, p. 347) per soluzioni nella benzina, nel cloroformio e nell'alcool a diverse concentrazioni. Egli osservò che il potere rotat. specifico non varia colla concentrazione della soluzione e che diventa maggiore in un solvente nel quale la sostanza

è più solubile: come p. es. è minore per una soluzione nella benzina che per una cloroformica, essendo l'acido santonico molto più solubile nel cloroformio che nella benzina:

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	$d_4^{26°,5}$	$D_4^{26°,5}$	p'	P'	c
264	3,3	73,7306	—9,25	1,4681	1,251	3,3027	73,7814	4,4763

$\alpha_m = -9,25$ $[\alpha]_D = -70,31$ $V = 211,04$

Santonato metilico

$C_{15}H_{19}O_4CH_3$

Si preparò secondo Cannizzaro (Gazz. chim ital. t. VI, 1876) facendo passare una corrente di acido cloridrico attraverso una soluzione di acido santonico nell' alcool metilico assoluto. Si purifica per cristallizzazioni dall'etere, fonde esattamente a 86°.

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	$d_4^{26°,5}$	$D_4^{26°,5}$	p'	P'	c
278	gr.3,475	73,4014	—7,25	1,4616	1,1668	3,4781	73,4520	4,7352

$\alpha_m = -7,25$ $[\alpha]_D = -52,33$ $V = 238,27$

Santonato etilico

$C_{15}H_{19}O_4.C_2H_5$

Si prepara in modo simile all' antecedente saturando una soluzione di acido santonico nell'alcool etilico con acido cloridrico gassoso (Sestini, Gazz. chim. ital. t. VI, p. 148). Cristallizzato dall' etere ripetute volte fondeva a 95°.

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	$d_4^{26°,5}$	$D_4^{26°,5}$	p'	P'	c
292	gr.3,65	73,279	—6,60	1,4592	1,1481	3,6532	73,3296	4,9819

$\alpha_m = -6,60$ $[\alpha]_D = -45,35$ $V = 254,33$

Santonato propilico normale

$C_{15}H_{19}O_4.C_3H_7$

Questo etere noi lo preparammo nel seguente modo: si fece passare una corrente di gas acido cloridrico attraverso una soluzione bollente di acido santonico nell'alcool propilico normale; si distillò quindi l'eccesso di alcool propilico sotto pressione ridotta, e si sciolse il residuo nell'etere. La soluzione eterea fu agitata con una soluzione di carbonato sodico, e quindi svaporato l'etere. Rimane un residuo sciropposo che non siamo riusciti a far cristallizzare: lo si lavò poi parecchie volte con acqua bollente, per levare le ultime tracce di alcool propilico aderenti e lo si distillò ad una pressione di circa 3 mm. di mercurio. Verso 220° passa un liquido incoloro, sciropposo, che non solidifica neppure nel miscuglio di sale e neve.

Alla combustione diede i risultati seguenti:

Gr. 0,3480 di sostanza diedero CO_2 gr. 0,9002 e gr. 0,2680 di H_2O, ciò che corrisponde %.

		Teoria per $C_{18}H_{26}O_4$
C =	70,54	C = 70,58
H =	8,58	H = 8,49

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	$d_4^{26°,3}$	$D_4^{26°,3}$	p'	P'	c
306	3,825	73,0976	—6,0	1,4556	1,1185	3,8286	73,1480	5,234

$\alpha_m = -6,0$ $[\alpha]_D = -39,34$ $V = 273,58$

Non siamo riusciti a preparare il santonato isopropilico, nè saturando di HCl la soluzione di acido santonico nell'alcool isopropilico, nè per l'azione del joduro isopropilico su di un santonato metallico: in ambi i casi si sviluppa un gas, probabilmente propilene, in gran copia, senza che si formi il santonato isopropilico.

Santonato isobutilico

$C_{15}H_{19}O_4—C_4H_9$

Questo etere, pure preparato da noi per la prima volta, si è ottenuto al solito facendo passare una corrente di acido cloridrico

attraverso una soluzione di acido santonico nell'alcool isobutilico ec. Cristallizza ottimamente dall'etere col quale si è purificato per ripetute cristallizzazioni. La combustione ha dato i seguenti risultati:

Sostanza	0,3183
CO_2	0,8332
H_2O	0,2531

che corrisponde %

		Teoria per $C_{15}H_{19}O_4-C_4H_9$
C	71,38	71,25
H	8,82	8,75

È una sostanza bianca cristallina, un pò grassa al tatto, che fonde a 67°.

Non avendo potuto procurarci per ora l'alcool o il joduro butilico normale per prepararne gli eteri corrispondenti santonico e parasantonico, rimandiamo a più tardi lo studio di queste due sostanze essendo nostra intenzione di portare la serie degli eteri composti di questi acidi con radicali alcoolici normali fino al butilico.

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	d_4^{27}	D_4^{27}	p'	P'	c
320	4	72,9675	—6,64	1,4529	1,1181	4,0038	73,0171	5,4834

$\alpha_m = -6,64$ $[\alpha]_D = -41,63$ $V = 289,77$

Santonato allilico

$C_{15}H_{19}O_4-C_3H_5$

Questo etere composto si ottenne in modo analogo al precedente per l'azione dell'acido cloridrico su di una soluzione di acido santonico nell'alcool allilico, coll'avvertenza però di tener sempre raffreddato il pallone nel quale si compie la reazione. Distillato l'eccesso di alcool allilico ed agitata la soluzione eterea del residuo con carbonato sodico, rimane per svaporazione dell'etere un sciroppo, che cristallizzò dopo qualche tempo. È difficile però di purificarlo per semplice cristallizzazione dall'etere come gli altri composti, perchè rimane imbevuto di una materia sciropposa che vi aderisce tenacemente. Si riuscì però ad ottenerlo perfettamente puro sciogliendolo nell'alcool, nel quale è solubilissimo, ed aggiungendo acqua alla so-

luzione. Si forma dapprincipio un liquido lattiginoso, nel quale dopo qualche giorno si depositano dei cristalli; si filtra a traverso tela e si lava con acqua finchè questa passa limpida. Sul filtro rimane il santonato allilico in forma di laminette sottili e splendenti, somigliantissime all'acido benzoico sublimato.

Il suo punto di fusione è a 54-55°.

All'analisi diede i risultati seguenti:

Gr. 0,3011 di sostanza diedero $CO_2 = 0,7816$, $H_2O = 0,2176$ ciò corrisponde in %

		Teoria per $C_{18}H_{24}O_4$
C =	70,79	71,04
H =	8,05	7,89

Il medesimo composto si ottiene anche scaldando a bagno maria e sotto la pressione di una colonna di mercurio di circa 1 metro il santonato sodico con un eccesso di bromuro allilico.

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	$d_4^{26°,25}$	$D_4^{26°,25}$	p'	P'	c
304	3,8	73,2375	—5,99	1,4583	1,1434	3,8035	73,2880	5,1898

$\alpha_m = -5,99$ $[\alpha]_D = -39,54$ $V = 265,88$

ACIDO PARASANTONICO E SUOI ETERI

Acido parasantonico

$C_{15}H_{20}O_4$

Si ottiene trattando la parasantonide con una soluzione bollente di soda caustica e precipitando con acido cloridrico. (Cannizzaro e Valente. R. Acc. Lincei Vol. II, S. 3). Depurato fonde a 173°.

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
264	3,3	73,8297	—12,96	1,4701	1,2684	3,3026	73,8806	4,4702

$\alpha_m = -12,96$ $[\alpha]_D = -98,51$ $V = 208,13$

Parasantonato metilico

$C_{15}H_{19}O_4—CH_3$

Si è preparato seguendo il processo indicato da Cannizzaro e Valente (R. Acc. Lincei. Vol. II Ser 3ª) e si è purificato al solito per ripetute cristallizzazioni. Il punto di fusione si è trovato esattamente a 184°.

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	$d_4^{26°,5}$	$D_4^{26°,5}$	p'	P'	c
278	3,475	73,4424	—15,21	1,4624	1,1777	3,5058	73,493	4,7702

$\alpha_m = -15,21$ $[\alpha]_D = -108,91$ $V = 236,05$

Parasantonato etilico

$C_{15}H_{19}O_4—C_2H_5$

Per la preparazione vedi Cannizzaro e Valente (loc. cit.). Il suo punto di fusione si è trovato esattamente 173°.

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
292	3,65	73,3436	—14,55	1,4605	1,153	3,6532	73,3942	4,9775

$\alpha_m = -14,55$ $[\alpha]_D = -99,98$ $V = 253,26$

Parasantonato propilico

$C_{15}H_{19}O_4—C_3H_7$

È stato preparato da noi per la prima volta e si è ottenuto in modo perfettamente analogo al santonato propilico. A differenza di questo però cristallizza benissimo dall'etere in prismi incolori e per ripetute cristallizzazioni si è purificato. La combustione ha dato i resultati seguenti:

Sostanza	0,3546
CO_2	0,9133
H_2O	0,2754

che corrisponde %

		Teoria per $C_{15}H_{19}O_4—C_3H_7$
C	70,44	70,58
H	8,62	8,49

Fonde esattamente a 113°.

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
306	3,825	73,2587	−13,92	1,4588	1,1448	3,8285	73,3093	5,2224

$\alpha_m = -13,92$ $[\alpha]_D = -91,27$ $V = 267,29$

Cloruro santonico

$C_{15}H_{19}O_3Cl$

Il cloruro santonico si ottiene secondo Cannizzaro e Valente (R. Acc. Lincei. Vol. I. Ser. 3ª) per l'azione del cloruro fosforoso o acetilico sopra l'acido santonico. Il suo punto di fusione si è trovato esattamente a 155°.

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	$d_4^{26,5}$	$D_4^{26,5}$	p'	P'	c
282,5	3,53125	73,3773	+1,85	1,4611	1,1644	3,53437	73,4279	4,8134

$\alpha_m = +1,85$ $[\alpha]_D = +13,14$ $V = 242,62$

Bromuro santonico

$C_{15}H_{19}O_3Br$

Si ottiene per l'azione del tribromuro di fosforo sull'acido santonico in soluzione cloroformica (Vedi Cannizzaro e Carnelutti R. Acc. Lincei. Vol. I. Ser. 3ª) È poco solubile nell'etere e fonde a 145°,5.

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
327	4,0875	74,3373	−16,38	1,4802	1,4646	4,0903	74,3878	5,4986

$\alpha_m = -16,38$ $[\alpha]_D = -100,53$ $V = 223,27$

Ioduro santonico

$C_{15}H_{19}O_3I$

Venne preparato per prolungata ebollizione a bagno maria, in apparecchio a ricadere, di una soluzione di acido santonico nel cloroformio con trijoduro di fosforo (Cannizzaro e Carnelutti R. Acc. Lincei. Vol. I. Ser. 3ª). Si depura precipitando la soluzione cloroformica con etere anidro. Esso si scompone facilmente e difatti la soluzione cloroformica che servì alla nostra determinazione era un pò colorata in giallo per cui la pubblichiamo con riserva.

M	$p=\frac{M}{80}$	P	α	d_4^{26}	D_4^{26}	p'	P'	c
374	4,675	73,8446	—18,49	1,4704	1,3282	4,6786	73,8955	6,3314

$\alpha_m = -18,49$ $[\alpha]_D = -99,21$ $V = 281,59$

I.

Poteri rotatorii molecolari delle santonine isomere

Sostanze	Poteri rotat. molecolari α_m	Poteri rotatori molecolari calcolati (2ª legge di Krecke)
Metasantonina (p. d. f. 136)	+ 14,56	7 × 2 = 14
Metasantonina (p. d. f. 160,5)	+ 14,56	7 × 2 = 14
Santonina	— 21,01	7 × 3 = 21
Metasantonide	— 27,40	7 × 4 = 28
Santonide	+ 91,28	7 × 13 = 91
Parasantonide	+ 110,00	7 × 16 = 112

II.

Quadro riassuntivo

SOSTANZE	DEVIAZIONI osservate per la 80ª parte del peso molecolare	Differenze per gli eteri	POTERI rotari specifici $[\alpha]_D$	POTERI rotatori molecolari $[\alpha]_D \frac{M}{100}$	Differenze per gli eteri	PESI SPECIFICI delle sostanze	VOLUMI molecolari	Differenze	Temperature
Metasantonina (p. di f. 136)	+ 14,56		+ 118,76	+ 292,15		1,1649	211,17		26°,
Metasantonina (p. di f. 160,5)	+ 14,56		+ 118,76	+ 292,15		1,1975	205,43		26°,
Santonina	— 21,01		— 171,37	— 421,57		1,1866	207,32		26°,
Metasantonide	— 27,40		— 223,46	— 549,71		1,046	235,96		26°,
Santonide	+ 91,28		+ 744,61	+1831,74		1,1967	205,56		26°,5
Parasantonide	+110,00		+ 897,25	+2207,23		1,1957	205,74		26°,
Acido santonico	— 9,25	2	— 70,31	— 185,62	40,14	1,251	211,04	27,23	26°,5
Santonato metilico . . .	— 7,25	0,65	—52,33	— 145,48	13,06	1,1667	238,27	16,06	26°,5
» etilico . . .	— 6,60	0,60	— 45,35	— 132,42	12,04	1,1481	254,33	19,25	26°,5
» propilico . . .	— 6,00	0,01	— 39,34	— 120,38	0,18	1,1185	273,58	7,7	26°,5
» allilico	— 5,99		— 39,54	— 120,20		1,1434	265,88	16,19	26°,25
» isobutilico . .	— 6,64		— 41,63	— 133,22		1,1181	289,77	(col. prop.)	27°,
Acido parasantonico . .	— 12,96	2,25	— 98,51	— 260,07	42,7	1,2684	208,13	27,92	26°,
Parasantonato metilico .	— 15,21	0,66	— 108,91	— 302,77	10,83	1,1777	236,05	17,21	26°,5
» etilico . .	— 14,55	0,63	— 99,98	— 291,94	12,65	1,153	253,26	14,03	26°,
» propilico .	— 13,92		— 91,27	— 279,29		1,1448	267,29		26°,
Cloruro santonino . . .	+ 1,85		+ 13,14	+ 37,12		1,1644	242,62		26°,5
Bromuro » . . .	— 16,38		— 100,53	— 328,73		1,4646	223,27		26°,
Ioduro » . . .	— 18,49		— 99,21	— 371,05		1,3282	281,59		26°,

CONCLUSIONI

Dai numeri sopra esposti si possono per ora ricavare le seguenti considerazioni:

1. Che in generale le santonidi deviano a destra (eccettuata la santonina e la metasantonide) mentre gli acidi santonico, parasantonico e metasantonico, del quale pubblicheremo più tardi, deviano a sinistra. È a notarsi che le due santonine levogire con la potassa e l'alcool si colorano in rosso, mentre le altre destrogire no.

2. Che mentre tra gli acidi santonico e parasantonico e i loro eteri metilici c'è una differenza di 2° circa di deviazione in più o in meno, tra gli eteri di questi acidi vi è una differenza costante di circa 0,6 in meno per ogni CH_2 in più. Anche le differenze dei volumi molecolari fra gli eteri successivi sono molto minori di quelle che esistono fra gli acidi e i loro eteri metilici.

3. La 2ª legge di Krecke si verifica abbastanza bene per le santonine, i cui poteri rotatori molecolari vengono ad essere approssimativamente dei multipli di 7, come appare dalla tavola I. I nostri studi però non confermano nemmeno alla lontana la prima delle leggi di Krecke.

4. L'etere allilico dell'acido santonico ha il medesimo potere rotatorio molecolare del propilico.

5. Per l'etere isobutilico non si verifica la diminuzione costante nel potere rotatorio molecolare, avendo esso un potere rotatorio molecolare compreso tra quelli, del metilico e dell'etilico corrispondenti.

6° È da osservarsi in ultimo il grande potere rotatorio specifico delle santonine ed in modo speciale quelli della santonide (p. di f. 127°) e della parasantonide, i quali superano di gran lunga quelli di tutte le sostanze il cui potere rotatorio specifico è noto finora. Il più grande potere rotatorio specifico che abbiamo potuto riscontrare è quello della soluzione sodica della condrina, cioè −552 (De Bary. Med. chem. Unters. v Hoppe Seyler I, 71). Ora quello della santonide è + 744,61 quello della parasantonide + 897,25.

Roma. Istituto Chimico. Agosto 1880.

Sulla pretesa sintesi del glucosio del prof. S. Zinno.

Nota del Dr LORENZO VALENTE.

In un estratto della Rassegna Medica—Napoli anno I. N. 4 sotto il titolo :

« *Nuova produzione del glucosio, ovvero Azione dell'Ipermanganato di potassio sulla glicerina. Memoria letta e premiata per gli atti dell'Accademia Pontaniana, dal Socio ordinario prof. S. Zinno* » trovasi descritto un processo chimico oltremodo facile per trasformare la glicerina in glucosio.

Il prof. Zinno versando una soluzione di permanganato potassico (permanganato gr. 20, acqua gr. 200 (1)) in una soluzione di glicerina (glicerina gr. 100, acqua gr. 200) credette avere (sono sue parole) « *una soluzione di glucosio e di potassio naturalmente allo stato di glucosato potassico . . . . Per avere il glucosio puro e determinarne la quantità che se ne ottiene* » l'autore concentra il liquido e per « *toglierví* » la potassa aggiunge un eccesso di soluzione di acido tartarico, e pare che abbia voluto allontanare quest'ultimo con polvere di marmo, dimenticando, che il tartrato calcico è alquanto solubile.

Quindi evaporando il liquido (prosegue lo Zinno) « *a bagno di vapore sino a ridurlo alla stessa consistenza della glicerina impiegata primitivamente, cioè fino a segnare 28 gradi all'areometro del Beaumè* » il prof. Zinno trovò che « *la quantità del glucosio ottenuto superava di poco quella della glicerina impiegata, poichè è stata del peso di grammi 108, 83 . . . . . Esso è un liquido denso bianco, appena gialletto. È destrogiro al polarimetro. Col lievito di birra ha subito la fermentazione alcoolica. . . . . Offre insomma tutti i caratteri del glucosio assicurato con tutti i reattivi all'uopo usati dai chimici, e segnatamente quello di far*

(1) Si osservi che a temperatura ordinaria, gr. 20 di permanganato potassico non sono solubili in soli gr. 200 d'acqua; ed il Zinno, che nelle reazioni notò un massimo di 30°, deve aver avuto necessariamente soluzioni ad una temperatura inferiore a quella di 30°.

bollire per alcuni minuti il glucosio con soluzione di molibdato ammonico con qualche goccia di acido nitrico.

La lettura di questa memoria mi fece subito rammentare altri lavori che furono fatti intorno a questo soggetto, lavori dei quali il Prof. Zinno non fa menomamente cenno, quasi li ignorasse del tutto.

Fin dal 1877 infatti C. Kosmann (1) enunciò di aver trasformata la glicerina in glucosio, in un modo simile a quello che lo Zinno battezza ora per *nuova produzione* . . . . Il Kosmann si limitò a riconoscere la presenza del glucosio col reattivo di Fehling.

Immediatamente dopo però L. Liebermann (2) dimostrò che il Kosmann era caduto in una illusione avendo attribuito al glucosio la proprietà riducente, mentre invece proveniva dal protossido di manganese formatosi nella reazione, tolto il quale, il liquido perdeva l'apparente reazione del glucosio. In qualunque periodo poi della reazione, mancava sempre qualsiasi segno di potere rotatorio. Perciò il Liebermann negò che nella reazione del permanganato potassico sulla glicerina si sia formata la più piccola traccia di glucosio.

Dopo questa severa critica, nè il Kosmann nè altri parlò più della trasformazione della glicerina in glucosio per mezzo di questo procedimento.

Ora sorge il Prof. Zinno a rifare la via seguita già dal Kosmann, ripetendo presso a poco le stesse esperienze, e, meno parco nell'accumulare indicazioni erronee, afferma, che il glucosio prodotto col suo processo possiede tutti i caratteri di questa sostanza, compreso il potere rotatorio. Egli inoltre dice, che la glicerina si trasforma totalmente in glucosio, anzi (vedi miracolo!) con 100 p. di glicerina ottiene quasi 109 p. di glucosio, non ostante, che nella reazione si elimini idrogeno allo stato d'acqua.

Trattandosi di una memoria premiata dall' Illustre Accademia Pontaniana, e di un argomento di molta importanza, io ho creduto non superfluo il verificare attentamente i fatti esposti con tanta sicurezza dal prof. Zinno, e renderne subito noti i risultati, prima che chimici stranieri venissero a confutarli e meravigliarsi come, lavori così rimarchevoli, pubblicati in Italia, non siano verificati da chimici italiani, impedendo per tal guisa che la smentita ad una Accademia nazionale venga dall'estero, come purtroppo altra volta

(1) Bulletin de la Soc. Ch. t. XXVIII, 246.
(2) Berich. d. Deut. Ch. Ges. X, 2095.

avvennè per un premiato lavoro dello stesso sig. prof. Zinno. (1)

Dopo di aver fatto agire la soluzione di permanganato potassico sulla glicerina e di aver così prodotto il supposto glucosato potassico dello Zinno, seguendo fedelmente le sue indicazioni, osservai se quel liquido avesse potere rotatorio, e trovai che ne era affatto affatto privo; mentre che bastava aggiungere poche gocce di una soluzione di glucosio perchè apparisse il potere rotatorio. La mia esperienza perciò, concordante con quelle del Liebermann, provava che nell'azione del permanganato potassico sulla glicerina non si genera traccia di glucosio.

Passai allora al trattamento con acido tartarico e carbonato calcico, sempre sullo stesso liquido, e sul prodotto risultante constatai una non indifferente deviazione a destra del piano della luce polarizzata. Evidentemente dunque il potere rotatorio era causato dai tartrati che rimangono sciolti e non dal glucosio sintetico.

Per levarmi qualunque scrupolo mi preparai una soluzione, prendendo glicerina ed aggiungendovi potassa e quindi successivamente acido tartarico e marmo. Eseguii insomma il trattamento prescritto dall'autore, sostituendo però, al permanganato potassico, la quantità di potassa corrispondente. E anco questa soluzione godeva di potere rotatorio.

In quattro apparecchi del tutto simili misi in ciascheduno del lievito di birra, a cui aggiunsi:

nel 1° soluzione di glucosio

nel 2° soluzione del prodotto dello Zinno

nel 3° soluzione di glicerina

nel 4° soluzione risultante da glicerina, potassa, acido tartarico e marmo.

Nel primo apparecchio soltanto si osservò un grandissimo sviluppo di gas, negli altri tre poco. Lo Zinno invece afferma di avere ottenuto con 100 p. del *suo* glucosio 44,4 p. di anidride carbonica, cioè quasi quanto riuscì di produrne il Pasteur (vale a dire 46,6) facendo fermentare del glucosio privo di acqua. (2)

Colla reazione dell'Hager (3) (molibdato ammonico ed acido nitrico) nella quale insiste tanto l'autore, trovai che tanto la glicerina prima della reazione, quanto il liquido che risulta dopo il descritto

(1) Memoria di S. Zinno sull'acido iodarsenico. N. Rep. Phar. XXII, 265; rip. Jahres. d. Ch. 1873, 232. Smentita per M. Wegner di Halle Ann. Ch. Pharm. 174, 129; rip. Jahres d. Ch. 1874, 230.

(2) Ann. ch. phis. [3] 58. Fehlings Handwöt d. Ch. Band. III, s. 405.

(3) Deut. Industriezeitung. 1868, 206.

trattamento, si comportano egualmente. È abbastanza strano però che lo Zinno il quale aveva per le mani tanto glucosio, abbia proprio prediletta quella reazione, che è delicatissima e viene consigliata per iscoprire tracce di glucosio.

I risultati delle mie esperienze mi conducono alla conclusione, che il prodotto vantato dallo Zinno, non era per niente glucosio, non effettuandosi tale sintesi per l'azione del permanganato potassico sulla glicerina.

Il potere rotatorio osservato trova la sua naturale spiegazione nella presenza di tartrati disciolti. Circa la fermentazione alcoolica, la reazione dell'Hager ecc.; credo che il signor Prof. Zinno non abbia ragione di lamento, se ammetto che egli si sia lasciato trarre in errore da esperienze mal condotte.

Roma. Istituto Chimico 1880.

Gaz

3.

Fig

Ga

3.

Fig

Swain Library of Chemistry
and Chemical Engineering

AUXILIARY COLLECTION

NON-CIRCULATING